

**Erste Entwicklungen
in der
calciumbasierten
Katalyse**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
an der Universität Duisburg-Essen

von
Frank Buch
aus Herne
September 2008

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom Dezember 2004 bis zum Mai 2008 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Sjoerd Harder im Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Sjoerd Harder
2. Gutachter: Prof. Dr. Hermann-Josef Frohn

Vorsitzender: Prof. Dr. Mathias Ulbricht

Tag der Disputation: 29.10.2008

Inhaltsverzeichnis

1. Kapitel	- 1 -
Einführung in die calciumbasierte Katalyse	- 1 -
Einführung	- 1 -
1.1 Calciumkomplexe	- 1 -
1.2 Synthese	- 2 -
1.3 Calciumkatalysatoren	- 5 -
1.4 Aufgabenstellung	- 6 -
1.5 Allgemeine Anmerkungen zum Experimentellen Teil	- 7 -
1.5.1 Allgemeine Experimentelle Vorgehensweise	- 7 -
1.5.2 NMR-Spektroskopie	- 7 -
1.5.3 Röntgen-Strukturanalyse	- 8 -
1.5.4 Elementaranalyse	- 8 -
1.5.5 Gaschromatographie und Massenspektroskopie	- 8 -
Literaturverzeichnis	- 8 -
2. Kapitel	
Die Hydrosilylierung von Alkenen mit frühen Hauptgruppenmetall Katalysatoren	- 11 -
Einführung	- 11 -
2.1 Hydrosilylierung	- 11 -
Resultate und Diskussion	- 15 -
2.2 Hydrosilylierung von Alkenen mit Calciumkatalysatoren	- 15 -
2.3 Variation der Substrate	- 19 -
2.4 Einfluss der Metalle	- 22 -
2.5 Einfluss der Lösemittel	- 24 -
2.6 Mechanismen	- 26 -
2.7 Schlussfolgerung	- 32 -
2.8 Experimenteller Teil	- 32 -
Literaturverzeichnis	- 40 -
3. Kapitel	
Synthese von heteroleptischen chiralen Organocalcium Komplexen für die enantioselektive Katalyse	- 42 -
Einführung	- 42 -

3.1	Enantioselektive Calcium Katalyse	- 42 -
	Resultate und Diskussion	- 46 -
3.2	Chirale Bis(oxazolin)-Liganden	- 46 -
3.2.1	Umsetzungen von chiralen Bis(oxazolin)-Liganden mit $M[N(SiMe_3)_2]_2$	- 46 -
	Umsetzungen mit <i>i</i> Pr-BOXH	- 46 -
	Umsetzungen mit Ph-BOXH	- 48 -
	Umsetzungen mit <i>t</i> Bu-BOXH	- 54 -
3.2.2	Umsetzungen von chiralen Bis(oxazolin)-Liganden mit $DMAT_2M$	- 55 -
	Umsetzungen mit <i>i</i> Pr-BOXH	- 57 -
	Umsetzungen mit Ph-BOXH	- 57 -
3.3	Chirale β -Diketiminat(nacnac)-Liganden	- 61 -
3.3.1	C_2 symmetrischer chiraler nacnac-Ligand	- 61 -
	Ligandsynthese	- 61 -
	Calciumkomplexe	- 62 -
3.3.2	Asymmetrischer chiraler nacnac-Ligand	- 65 -
	Ligandsynthese	- 65 -
	Calciumkomplexe	- 66 -
3.3.3	Asymmetrischer chiraler <i>t</i> Bunacnac-Ligand	- 67 -
	Ligandsynthese	- 67 -
	Calciumkomplexe	- 71 -
3.4	Sonstige chirale Liganden	- 75 -
3.4.1	Chiraler acnac-Ligand	- 75 -
	Ligandsynthese	- 75 -
	Calciumkomplexe	- 75 -
3.4.2	Fenchonbasierter Ligand	- 76 -
3.4.3	Trost-Ligand	- 77 -
3.4.4	Sparteine	- 80 -
3.5	Chirale Organocalcium Komplexe in enantioselektiven Katalysen	- 80 -
3.5.1	Asymmetrische Hydrosilylierung	- 80 -
	Sparteine	- 82 -
	Chiraler symmetrischer (nacnac)CaN(SiMe ₃) ₂ Komplex 17	- 82 -
	(Ph-BOX)CaN(SiMe ₃) ₂ ·(THF) ₂ 6	- 83 -
3.5.2	Asymmetrische Hydroaminierung	- 84 -
	Synthese der Aminopentene	- 85 -
	Katalysen	- 86 -
3.6	Schlussfolgerung	- 88 -
3.7	Experimenteller Teil	- 90 -

Literaturverzeichnis	- 97 -
-----------------------------	--------

4. Kapitel

Immobilisieren von Calcium Benzyl- und Amid-Derivaten an dehydroxylierter Kieselsäure	- 100 -
Einführung	- 100 -
Ergebnisse und Diskussion	- 102 -
4.1 Umsetzung von $\text{DMAT}_2\text{Ca} \cdot (\text{THF})_2$ mit SiO_{2-700} : Synthese und Charakterisierung	- 102 -
4.2 Umsetzung von $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ mit SiO_{2-700} : Synthese und Charakterisierung	- 110 -
4.3 Untersuchungen an Modellverbindungen der Oberflächenspezies	- 113 -
4.4 Synthese von $\text{SiO}_2\text{-CaH}$	- 116 -
4.5 Hydrosilylierung mit Calcium basierten Festphasenkatalysatoren	- 118 -
4.6 Hydroaminierung mit Calcium basierten Festphasenkatalysatoren	- 124 -
4.7 Polymerisation von Styrol mit Calcium basierten Festphasenkatalysatoren	- 126 -
4.8 Schlussfolgerung	- 131 -
4.9 Experimenteller Teil	- 132 -
Literaturverzeichnis	- 137 -

5. Kapitel

Das Azametallcyclopropan $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$: Eine Calcium Alternative zu einem vielseitigen Ytterbium(II) Katalysator	- 138 -
Einführung	- 138 -
5.1 Azametallcyclopropane	- 138 -
5.2 Katalyse mit Ln^{II} Komplexen	- 138 -
Resultate und Diskussion	- 140 -
5.3 Synthese von $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$	- 140 -
5.4 Struktur von $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$	- 142 -
5.5 Dehydrierende Silylierung von Aminen	- 143 -
5.6 Dehydrierende Silylierung von Alkinen	- 146 -
5.7 Isomerisierung von 1-Alkinen	- 149 -
5.8 Schlussfolgerung	- 150 -
5.9 Experimenteller Teil	- 151 -
Literaturverzeichnis	- 156 -

6. Kapitel	- 158 -
Zusammenfassung	- 158 -
6.1 Hydrosilylierung von Alkenen	- 158 -
6.2 Enantioselektive auf Calcium basierte Katalyse	- 159 -
6.3 Immobilisieren von Calciumkomplexen an Kieselsäure	- 159 -
6.4 $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ als Calcium Alternative für einen Ytterbiumkatalysator	- 160 -
Abkürzungen	- 161 -
Kristallstrukturdaten	- 162 -
Publikationen	- 166 -
Danksagung	- 167 -
Lebenslauf	- 168 -

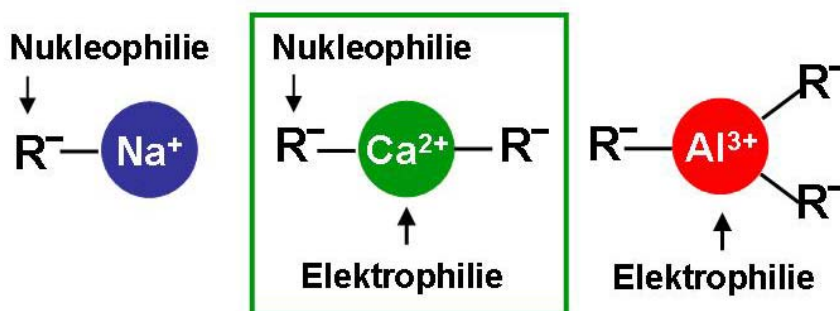
1. Kapitel

Einführung in die calciumbasierte Katalyse

Einführung

1.1 Calciumkomplexe

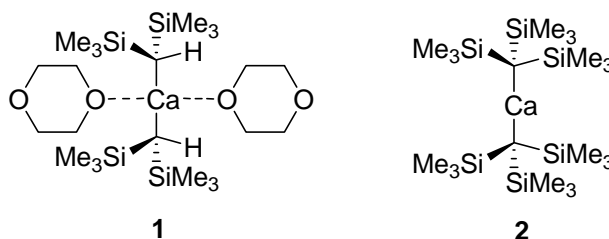
Die Vorteile von Calcium basierten Katalysatoren sind leicht ersichtlich. Die Preise für Calcium liegen, verglichen mit den Preisen für üblicherweise in Katalysen eingesetzten Metallen im Promillbereich (1 mol Calcium = 6,40 €; 1 mol Platin = 21 000 €).^[1] Da Calcium zu den 5 häufigsten Elementen gehört,^[2] ist von starken Anstiegen der Rohstoffpreise, wie sie momentan für viele andere Metalle beobachtet werden, für Calcium nicht auszugehen. Darüber hinaus ist unsere Gesellschaft mehr und mehr interessiert an biokompatibler Chemie und somit an biokompatiblen Katalysatoren. Calcium ist auch in dieser Hinsicht als nicht giftiges Metall gegenüber den potentiell giftigen Pd- und Pt-Katalysatoren klar im Vorteil. Was Calciumorganyle außerdem interessant macht, ist dass sie durch die Stellung in der 2. Hauptgruppe einerseits hoch nukleophile Eigenschaften, vergleichbar mit denen der Alkalimetalle, und andererseits elektrophile oder Lewisazide Eigenschaften, vergleichbar mit Aluminiumkomplexen, besitzen.^[3,4]



Trotzdem findet man in einem kürzlich erschienen bekannten Lehrbuch der Organometallchemie folgenden Satz: „Die Organyle der schweren Erdalkalimetalle sind aufgrund nur begrenzter und keine Vorteile bietender Anwendung in der organischen Synthese sowie des schwierigen, streng kontrollierte Bedingungen erfordernden Zugangs bislang relativ unbedeutend geblieben.“^[5]

Die Gründe hierfür sind vielfältig. Nur vier Jahre nach der Entdeckung der Alkylmagnesiumhalogenide durch Victor Grignard im Jahre 1901^[6] berichtete Ernst Beckmann von der Synthese des Ethylcalciumiodides aus Ethyliodid und Calcium, ohne die Möglichkeit einer detaillierten Charakterisierung.^[7] Gilman zeigte jedoch, dass es sich bei den erhaltenen Produkten lediglich um die Produkte der Wurtz-Kupplung, CaI_2 und Butan, handelte.^[8] Neben der Neigung zu Wurtzkupplungsreaktionen haben die folgenden Faktoren ihre Erforschung erschwert: die Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit, die thermische Instabilität, die oft geringe Löslichkeit in apolaren Lösemitteln sowie die Tatsache, dass Calciumorganyle oft so reaktiv sind, dass sie zu Etherspaltungen neigen.^[9]

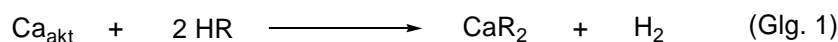
Als erstes leicht zugänglich waren die Cyclopentadienide des Calciums sowie Verbindungen mit verwandten π -Systemen. Seit der Synthese des $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ca}$ im Jahre 1956^[10] sind noch etliche Derivate hinzugekommen.^[4,11] Das erste gut charakterisierte rein σ -gebundene Calciumorganyl **1** wurde erst im Jahre 1991 dargestellt.^[12] Das erste lösemittelfreie σ -gebundene Calciumorganyl **2** ist sogar erst 1997 synthetisiert worden.^[13]



Seit dieser Zeit hat die metallorganische Chemie des Calciums eine rasante Entwicklung erfahren. Viele neue Komplexe sind seitdem hinzugekommen.^[14] Dieses ist natürlich nur durch die Entwicklung entsprechend leicht zugänglicher Synthesemethoden möglich.

1.2 Synthese

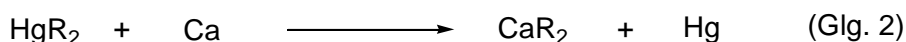
Eine gangbare Methode ist die direkte Umsetzung neutraler Ligandvorstufen mit aktiviertem, elementarem Calcium (Glg. 1).



Aktivierung des Calciums kann durch Behandlung des festen Metalls mit Iod^[8], Reduktion der Metalliodide mit Alkalimetallen^[15], Amalgambildung^[16], Destillation bzw. Sublimation

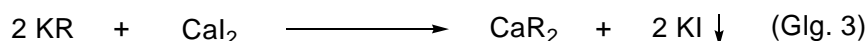
des Metalls^[17] oder durch Auflösen der Metalle in flüssigem Ammoniak^[18] erreicht werden. Der Nachteil dieser Synthesemethode ist, dass lediglich Verbindungen besonders hoher CH-Acidität ($\sim \text{pK}_a < 20$) metalliert werden können.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Calciumkomplexen ist die Transmetallierung. Dieses kann beispielsweise durch die Umsetzung von Quecksilberorganylen mit Calcium (Glg. 2)^[19] geschehen.

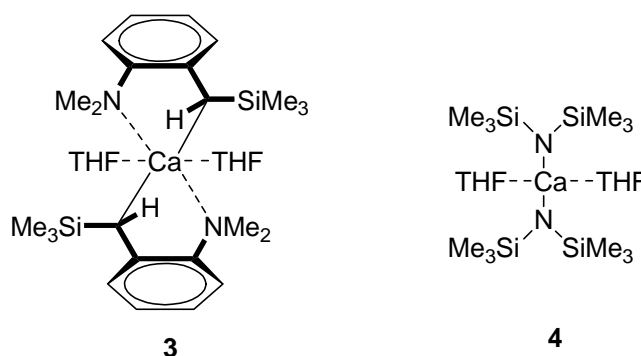


Da eine vollständige Abtrennung von nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen fast nicht möglich ist, ist eine ausreichende Reinigung der Produkte nur sehr schwer zu erreichen. Aus diesem Grund und aufgrund der Toxizität organischer Quecksilberverbindungen wird diese Route fast nicht benutzt.

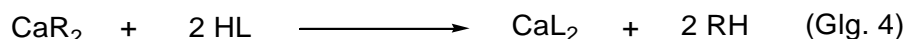
Eine äußerst attraktive Syntheseroute ist die so genannte Halogenid-Metathese (Glg. 3)^[20].



Hierbei wird CaI_2 mit zwei äquivalenten eines Kaliumorganyls umgesetzt. Die treibende Kraft der Umsetzungen ist die schlechte Löslichkeit des entstehenden Kaliumiodides. Durch die sehr schlechte Löslichkeit des Kaliumiodides ist die Trennung der beiden Reaktionsprodukte auch oft sehr einfach. Auf diese Weise werden zwei der meist benutzten homoleptischen Calciumkomplexe synthetisiert, das Bis(2-Me₂N- α -Me₃Si-benzyl)calcium-(THF)₂ (DMAT₂Ca)^[20a] **3** sowie das Ca[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂^[21] **4**.

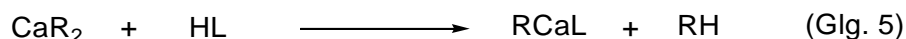


Diese beiden Komplexe eröffnen die heute meist benutzte Syntheseroute zu Calciumkomplexen (Glg. 4).



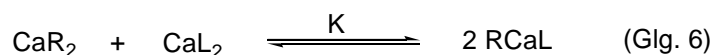
Hierbei steht CaR_2 für Komplex **3** oder **4** und RH für $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ beziehungsweise DMATH. Limitierend sind bei diesem Weg die pK_a -Werte der Ligandvorstufen HL. Zum Stattfinden der Reaktion müssen diese deutlich acider als das entstehende $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ beziehungsweise DMATH sein.

Der gezeigte Syntheseweg ist auch eine gute Möglichkeit zur Darstellung heteroleptischer Calciumorganyle (Glg. 5).



Der einzige Unterschied ist der Einsatz von nur äquimolarer Menge an Ligandvorstufe HL.

Heteroleptische Calciumkomplexe kann man außerdem durch das Mischen äquimolarer Mengen an homoleptischen Calciumkomplexen darstellen (Glg. 6).

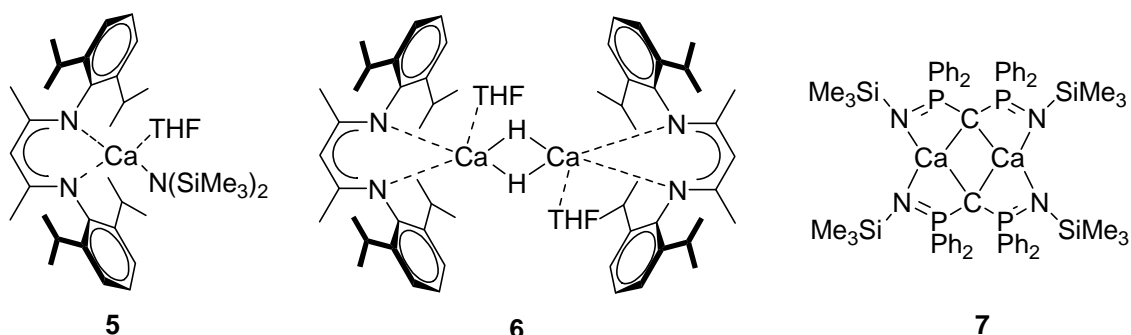


Durch Ligandenaustauschreaktionen stehen die beiden homoleptischen Komplexe im Gleichgewicht mit dem heteroleptischen Komplex. Liegt das Gleichgewicht vollständig auf der heteroleptischen Seite, so ist dieses eine elegante Methode zur Synthese heteroleptischer Calciumkomplexe. Auf der anderen Seite ist das gezeigte Schlenk-Gleichgewicht auch die größte Schwierigkeit bei der Synthese heteroleptischer Calcium Verbindungen.^[22] In den meisten Fällen liegt das Gleichgewicht nicht vollständig auf der heteroleptischen Seite. Selbst nach sauberer Isolation eines heteroleptischen Komplexes, beispielsweise durch Kristallisation, kann es sein, dass in Lösung das Schlenk-Gleichgewicht trotzdem weit auf der homoleptischen Seite liegt. Die Gleichgewichtskonstante K dient hierbei als quantitatives Maß für die Lage des Gleichgewichtes:

$$K = \frac{[\text{RCaL}]^2}{[\text{CaR}_2][\text{CaL}_2]}$$

Eine Möglichkeit solche Austauschreaktionen zu verhindern ist, die Liganden so zu wählen, dass für einen der beiden Liganden die Bildung eines homoleptischen Komplexes aus sterischen Gründen nicht möglich ist.

Neben den bisher gezeigten Komplexen sind in den letzten 5 Jahren einige für die Calciumchemie besonders bedeutende Komplexe dargestellt worden.



Dazu gehören mit Sicherheit der 2004 synthetisierte heteroleptische Calciumamid Komplex **5**.^[20b] Durch Umsetzung von **5** mit PhSiH₃ konnte 2006 das erste lösliche Calciumhydrid **6** dargestellt werden,^[23] und ebenfalls im Jahr 2006 wurde das erste Calciumcarben synthetisiert.^[24]

1.3 Calciumkatalysatoren

Zu der rasanten Entwicklung der Calciumchemie in der letzten Dekade gehört eine ebenso rasante Entwicklung möglicher Anwendungen von Calciumorganen. Zwar gibt es schon Versuche zur Calcium basierten Polymerisation von Styrol aus den siebziger Jahren des vorigen Jahrhunderts,^[25] aber die eingesetzten Katalysatoren waren *in situ* generiert, nicht charakterisiert und die Ausbeuten nur gering. Allerdings wurde während der Polymerisation eine Rotfärbung der Reaktionsmischung beobachtet, was auf eine anionische und wahrscheinlich lebende Polymerisation hindeutet.^[26] Dieses ist auch genau der Vorteil einer Calcium basierten Styrolpolymerisation. Sie hat lebenden Charakter, aber im Gegensatz zu beispielsweise Lithium- bieten Calciumkatalysatoren die Möglichkeit die Polymerisation bezüglich ihrer Taktizität zu steuern und zusätzlich den aktiven Katalysator durch einen zweiten, passiven Liganden zu modifizieren. So ist es auch nicht weiter verwunderlich, dass mit die ersten, mit wohl definierten Calciumkatalysatoren durchgeführten Experimente, Styrolpolymerisationen waren. 2001 hat Harder *et al.* den homoleptischen, benzyllischen Calciumkomplex **3** für die Polymerisation von Styrol eingesetzt.^[20a] Der Einsatz dieses homoleptischen Katalysators führte natürlich zu ataktischen Polymeren, aber durch den Einsatz heteroleptischer, benzyllischer Calciumkomplexe mit sterisch anspruchsvollen passiven Liganden konnte eine lebende Polymerisation mit bis zu 94 % Syndiotaktizität in *r*-Diaden erreicht werden.^[27]

Etwa in die gleiche Zeit wie die Entwicklungen in der Calcium katalysierten Polymerisation von Styrol fällt die Entwicklung Calcium basierter Katalysatoren für die Ring-Öffnende-Polymerisation von zyklischen Estern wie beispielsweise Laktiden. Hierfür ist der Einsatz von Calciumkatalysatoren besonders interessant. Die entstehenden Polymere sind biologisch abbaubar, und da der Katalysator bei der Polymerisation in das Polymer eingeschlossen werden kann, ist die Verwendung eines biokompatiblen Metalls wie Calcium explizit erwünscht. Anfangs wurde für diese Polymerisation der homoleptische Calciumkomplex **4** benutzt. Durch Zugabe von zwei äquivalenten eines Alkohols wird zunächst ein homoleptisches Alkoxid generiert welches dann die katalytisch aktive Spezies darstellt (Abb. 1. 1).^[28]

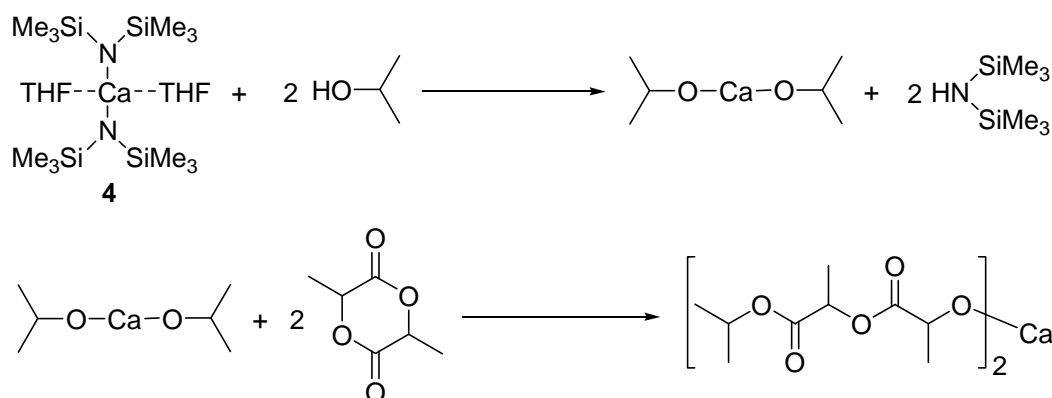


Abb. 1. 1: Initiierung bei der Polymerisation zyklischer Ester mit **4**

Wie auch schon bei der Styrolpolymerisation ist die stereoselektive, lebende Polymerisation auch für zyklische Ester wünschenswert, was zur raschen Entwicklung heteroleptischer Katalysatoren und zu Versuchen bezüglich der Copolymerisation von Estern führte.^[29] Der heteroleptische Calciumamidkomplex **5** wurde auch ursprünglich als Katalysator für die Laktidpolymerisation synthetisiert.^[20b]

Neben seiner katalytischen Aktivität in der Polymerisation zyklischer Ester wurde der Calciumkomplex **5** von Hill *et al.* auch erfolgreich in der intramolekularen Hydroaminierung von Alkenen,^[30] der Hydrophosphonierung,^[31] der Tischenko-Reaktion,^[32] sowie der Hydrophosphonierung von Carbodiimiden^[33] eingesetzt. Für die intramolekulare Hydroaminierung von Alkenen wurden darüber hinaus neben dem homoleptischen Calciumamid **4** noch weitere heteroleptische Calciumamidkatalysatoren gezeigt.^[34] Außerdem wurde das lösliche Calciumhydrid **6** als Katalysator für die Hydrosilylierung von Ketonen eingesetzt.^[35]

1.4 Aufgabenstellung

Zu Beginn der praktischen Arbeit für die vorliegende Dissertation war, außer ersten Arbeiten zur Polymerisation von Styrol sowie zur Polymerisation zyklischer Ester, im Hinblick auf Anwendungen mit definierten Calciumkatalysatoren, noch nichts publiziert. So sollten im Laufe der Arbeit mögliche katalytische Anwendungen basierend auf wohl definierten Calciumkatalysatoren gefunden und entsprechende Katalysatoren dargestellt beziehungsweise verfeinert werden.

1.5 Allgemeine Anmerkungen zum Experimentellen Teil

1.5.1 Allgemeine Experimentelle Vorgehensweise

Alle nachfolgenden Reaktionen wurden, soweit nicht anders vermerkt, unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Dazu wurde unter Argon Inertgas-Atmosphäre mit Standard-Schlenk-Techniken^[36] an einer Argon-Hochvakuumlinie gearbeitet, bzw. in einer Glove-Box (Model Unilab der Firma MBraun GmbH) unter Stickstoffatmosphäre (Stickstoff 5.0 der Firma Air Liquide). Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden unter Schutzgas getrocknet, destilliert und unter Argon aufbewahrt.^[37]

Diethylether, THF, Benzol: Natrium (Benzophenon als Indikator)

Toluol: Natrium

Pentan, Hexan, Chloroform, Dichlormethan: Calciumhydrid

Cyclohexan: Calciumhydrid, BuLi/DPE

HMPA: Calciumhydrid

C₆D₆: Molekularsieb

THF-d₈: Na/K-Legierung (Benzophenon als Indikator)

Die kommerziell erwerblichen Ausgangsverbindungen wurden von Acros Organics, Fluka, Eurisotop oder Aldrich Advancing Science bezogen. Die eingesetzten Silane wurden so verwendet wie sie erhalten wurden. Alle anderen eingesetzten flüssigen Substanzen wurden, soweit nicht anders vermerkt, vor dem Gebrauch über Nacht über CaH₂ getrocknet und anschließend unter Schutzgasatmosphäre destilliert.

1.5.2 NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden an folgenden Geräten durchgeführt:

- Bruker DRX 500
- Bruker DPX 300

Zur Signalzuordnung und der besseren Strukturaufklärung wurden von verschiedenen Verbindungen zweidimensionale Spektren aufgenommen. Hierzu wurden HMQC (Heteronuclear Correlation Through Multiple Quantum Coherence), HMBC (Heteronuclear Multibond Correlation), NOESY (Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy), ROESY (Rotating Frame Overhauser Enhancement Spectroscopy) und DQF-COSY (Double Quantum Filtered Correlation Spectroscopy) angewendet. Die zweidimensionalen Spektren wurden freundlicherweise von Herrn H. Bandmann (Universität Duisburg-Essen) aufgenommen. Die ¹⁹F-Hochtemperatur-NMR Spektren wurden freundlicherweise von Herrn M. Zähres (Universität Duisburg-Essen) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen werden in ppm (parts per million) und die Kopplungskonstanten in Hertz (Hz) angegeben. Die chemischen Verschiebungen wurden indirekt auf die Verschiebung des Lösemittels referenziert.

- | | | |
|---------------------------|--|---|
| - Benzol-d ₆ : | ¹ H: 7.16 | ¹³ C: 128.0 |
| - THF-d ₈ : | ¹ H: 1.73, 3.58 | ¹³ C: 25.2, 67.4 |
| - CDCl ₃ : | ¹ H: 7.26 | ¹³ C: 77.0 |
| - Toluol-d ₈ : | ¹ H: 7.09, 7.00, 6.98, 2.03 | ¹³ C: 20.4, 125.2, 128.0, 128.9, 137.5 |

Die Angaben zu den Multiplizitäten werden wie allgemein üblich abgekürzt:

s	Singulett	Vorsilbe b: verbreitertes Signal
d	Dublett	Vorsilbe d: doppeltes Signal
t	Triplett	

q	Quartett
quin	Quintett
sept	Septett
m	Multipllett
br	breites Signal

1.5.3 Röntgen-Strukturanalyse

Von einigen synthetisierten Komplexen konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Analyse der Kristalle wurde von D. Bläser (Universität Duisburg-Essen) und die Lösung der Datensätze von Prof. S. Harder durchgeführt.

Diffractionmeter measurement device:	Siemens SMART three axis goniometer with APEX II area detector system
Diffractionmeter control software:	Bruker AXS APEX 2 Vers. 1.0-27 2005
Diffractionmeter measurement method:	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Computing data reduction:	Bruker AXS APEX 2 Vers. 1.0-27 2005
Empirical absorption correction:	Bruker AXS APEX 2 Vers. 1.0-27 2005
Strukturlösung:	SHELXS-97 ^[38]
Strukturverfeinerung:	SHELXL-97 ^[39]
Geometrie-Analyse und Grafiken:	Platon ^[40]

1.5.4 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden vom mikroanalytischen Labor der Universität Duisburg-Essen mit einem Elementaranalysator der Firma CEInstruments, Typ EA 1110 durchgeführt.

1.5.5 Gaschromatographie und Massenspektroskopie

Die Massenspektren wurden mit einem Quadrupol-Massenspektrometer aufgenommen (Agilent HP 5973N MSD), welches gekoppelt mit einem Gaschromatographen der Firma HP (Typ 6890) betrieben wurde.

Literaturverzeichnis

- [1] Preise aus dem Aldrich Katalog 2007-2008
- [2] Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 876.
- [3] Lambert, C.; Schleyer, P. von R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1129.
- [4] Hanusa, T. P. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1023.
- [5] Elschenbroich, C. *Organometallchemie*, Teubner, Wiesbaden, **2003**, 4. Aufl., S. 69.
- [6] Grignard, V. *Ann. Chim.* **1901**, 24, 433.
- [7] Beckmann, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, 38, 904.
- [8] Gilman, H.; Schulze, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, 48, 2463.
- [9] Duchateau, R.; v. Wee, C. T.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1995**, 15, 2291.
- [10] Ziegler, K.; Froitzheim-Kehlhorn, H.; Hafner, K. *Chem. Ber.* **1956**, 89, 434.
- [11] Übersichten: (a) Hanusa, T. P. *Polyhedron* **1990**, 9, 1345. (b) Hanusa, T. P. *Organometallics* **2002**, 21, 2559.
- [12] Cloke, F. G. N.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Lawless, G. A.; Royo, B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 724.

- [13] Eaborn, C.; Hawkes, S. A.; Hitchcock, P. B.; Smith, J. D. *Chem. Commun.* **1997**, 1961.
- [14] Übersichten: (a) Hanusa, T. P. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 210, 329. (b) Alexander, J. S.; Ruhlandt-Senge, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2761. (c) Hill, M. S. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A*, **2007**, 103, 39.
- [15] McCormick, M. J.; Moon, K. B.; Jones, S. P.; Hanusa, T. P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 778.
- [16] Masthoff, R.; Schuler, H.; Krieg, G. *J. Organomet. Chem.* **1968**, 13, 37.
- [17] Westerhausen, M.; Digeser, M.; Gueckel, C.; Nöth, H.; Knizek, J.; Ponikwar, W. *Organometallics* **1999**, 18, 2491.
- [18] (a) Drake, S. R.; Otway, D. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 778. (b) Woolius, J. D. *Inorganic Experiments*, VCH, New York **1994**, 260.
- [19] (a) Hogen-Esch, T. E.; Vankerckhoven, H.; De Schryver, F. C.; van Beylen, M. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans II* **1984**, 383. (b) Takahashi, K.; Kondo, Y.; Asami, R. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans II* **1978**, 577.
- [20] (a) Harder, S.; Feil, F.; Weeber, A. *Organometallics* **2001**, 20, 1044. (b) Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C.; Phomphrai, K. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6717.
- [21] (a) Bradley, D. C.; Hursthouse, M. B.; Ibrahim, A. A.; Malik, K. M. A.; Motevalli, M.; Moseler, R.; Powell, H.; Runnacles, J. D.; Sullivan, A. C. *Polyhedron* **1990**, 9, 2959. (b) Westerhausen, M.; Schwarz, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 604, 127. (c) Westerhausen, M. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 96.
- [22] Schlenk, W.; Schlenk jun., W. *Berichte d. D. Chem. Gesellschaft* **1926**, 62, 920.
- [23] Harder, S.; Brettar, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3474.
- [24] Orzechowski, L.; Jansen, G.; Harder, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14676.
- [25] Allen, K. A.; Gowenlock, B. G.; Linsell, W. E. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1974**, 12, 1131.
- [26] Szwarc, M. *Nature* **1956**, 178, 1168.
- [27] (a) Harder, S.; Feil, F.; Knoll, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4261. (b) Harder, S.; Feil, F. *Organometallics* **2002**, 21, 2268. (c) Feil, F.; Harder, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3401. (d) Harder, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 2714. (e) Feil, F.; Harder, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4438. (f) Piesik, D. F. J.; Häbe, K.; Harder, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5652.
- [28] (a) Zhong, Z.; Dijkstra, P. J.; Birg, C.; Westerhausen, M.; Feijen, J. *Macromolecules* **2001**, 34, 3863. (b) Zhong, Z.; Schneiderbauer, S.; Dijkstra, P. J.; Westerhausen, M.; Feijen, J. *J. Polym. Environ.* **2001**, 9, 31. (c) Zhong, Z.; Ankoné, M. J. K.; Dijkstra, P. J.; Birg, C.; Westerhausen, M.; Feijen, J. *Polym. Bull.* **2001**, 46, 51.
- [29] (a) Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C.; Phomphrai, K. *Chem. Commun.* **2003**, 48. (b) Zhong, Z.; Schneiderbauer, S.; Dijkstra, P. J.; Westerhausen, M.; Feijen, J. *Polym. Bull.* **2003**, 51, 175. (c) Westerhausen, M.; Schneiderbauer, S.; Kneifel, A. N.; Sötl, Y.; Mayer, P.; Nöth, H.; Zhong, Z.; Dijkstra, P. J.; Feijen, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3432. (d) Piao, L.; Deng, M.; Chen, X.; Jiang, L.; Jing, X. *Polymer* **2003**, 44, 2331. (e) Sarazin, Y.; Howard, R. H.; Hughes, D. L.; Humphrey, S. M.; Bochmann, M. *Dalton Trans.* **2006**, 340. (f) Piao, L. H.; Sun, J. R.; Zhong, Z. Y.; Liang, Q. Z.; Chen, X. S.; Kim, J. H.; Jing, X. B. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 102, 2654. (g) Darensbourg, D. J.; Choi, W.; Ganguly, P.; Richers, C. P. *Macromolecules* **2006**, 39, 4374. (h) Darensbourg, D. J.; Choi, W.; Richers, C. P. *Macromolecules* **2007**, 40, 3521. (i) Chen, H. Y.; Tang, H. Y.; Lin, C. C. *Polymer* **2007**, 48, 2257.
- [30] Crimmin, M. R.; Casely, I. J.; Hill, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2042.
- [31] Crimmin, M. R.; Barrett, A. G. M.; Hill, M. S.; Hitchcock, P. B.; Procopiou, P. A. *Organometallics* **2007**, 26, 2953.

- [32] Crimmin, M. R.; Barrett, A. G. M.; Hill, M. S.; Procopiou, P. A. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 331.
- [33] Crimmin, M. R.; Barrett, A. G. M.; Hill, M. S.; Hitchcock, P. B.; Procopiou, P. A. *Organometallics* **2008**, *27*, 497.
- [34] (a) Datta, S.; Roesky, P. W.; Blechert, S. *Organometallics* **2007**, *26*, 4392. (b) Barrett, A. G. M.; Crimmin, M. R.; Hill, M. S.; Hitchcock, P. B.; Kociok-Köhn, G.; Procopiou, P. A. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7366. (c) Datta, S.; Gamer, M. T.; Roesky, P. W. *Organometallics* **2008**, *27*, 1207.
- [35] Spielmann, J.; Harder, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1480.
- [36] Shriver, D. F.; Drezzdon, M. A. *The Manipulation of air-sensitive compounds*, Wiley-Interscience, New York, **1986**.
- [37] Becker, H. G. O. *Organikum*, Vol. 22, Wiley VCH, Weinheim, **2004**.
- [38] Sheldrick, G. M. SHELXS-97, *Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
- [39] Sheldrick, G. M. SHELXL-97, *Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
- [40] Spek, A. L. PLATON, A. *Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht (The Netherlands) **2000**. Siehe auch: Spek, A. L. *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7.

2. Kapitel

Die Hydrosilylierung von Alkenen mit frühen Hauptgruppenmetall Katalysatoren

Einführung

2.1 Hydrosilylierung

Da die Si–H Bindung ungefähr 23 % schwächer ist als die C–H Bindung (323 kJ/mol gegenüber 416 kJ/mol) können Hydrosilane viele Reaktionen leichter eingehen als ihre Kohlenstoff Analoga.^[1] Was den Einsatz von Silicium statt Kohlenstoff außerdem besonders attraktiv macht, ist die leichte Verfügbarkeit der Rohmaterialien. Sie basieren nicht, wie die Kohlenstoffchemie, auf immer knapper werdenden Erdöl und Kohle Reserven. Silicium ist nach Sauerstoff das zweit häufigste Element der Erdkruste (26,3 %).^[2] Eine der wichtigsten Reaktionen der Hydrosilane ist die Hydrosilylierung. Als Hydrosilylierung bezeichnet man die Addition von organischen oder anorganischen Siliciumhydriden an Mehrfachbindungen.^[3]

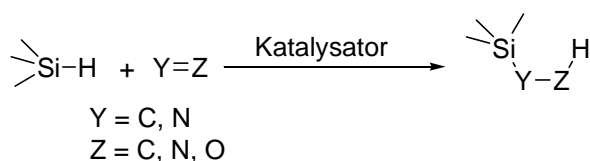


Abb. 2. 1: Hydrosilylierung von Zwei- oder Dreifachbindungen

Dies können Kohlenstoff-Kohlenstoff, Kohlenstoff-Sauerstoff, Kohlenstoff-Stickstoff, Stickstoff-Stickstoff oder Stickstoff-Sauerstoff Zweifach- oder Dreifachbindungen sein.

Die erste beschriebene Hydrosilylierung ist die schon 1947 von Sommer *et al.* beschriebene Reaktion von Trichlorsilan und 1-Okten.^[4] Den heutigen Stellenwert der Hydrosilylierung für die Industrie kann man sehr leicht daran erkennen, dass seit dem Jahr 2000 mehr als 2300 Patente für Hydrosilylierungen vergeben wurden. Das ist im Durchschnitt mehr als ein Patent pro Werktag. Benutzt werden Hydrosilylierungen zur Darstellung von

Alkylsilanen, für das Anbinden von Siliconen an organische Polymere, generell zur Herstellung organomodifizierter Siloxane und für Vernetzungsreaktionen von Siliconpolymeren.

In den frühen Jahren wurde die Hydrosilylierung oft durch die Bildung freier Silyl-Radikale, gebildet durch UV-Licht^[5] oder organische Peroxide,^[6] teilweise auch thermisch,^[7] gestartet. Hierbei war die Wahl der Silane auf Chlorosilane limitiert und die C-C-Mehrfachbindungen mussten meistens Alkylsubstituenten aufweisen. Trotzdem kam es häufig zur Bildung von Oligomeren, speziell bei der Benutzung polymerisierbarer Alkene. Leichte Verbesserungen brachten der Einsatz von Tris(trimethylsilyl)silan und Radikal Initiatoren wie AIBN (Azo-bis-(isobutyronitril)).^[8]

Wirklich nutzbar, auch für den industriellen Maßstab, wurde die Hydrosilylierung durch die Einführung des Speier Katalysators $[\text{H}_2\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}/i\text{PrOH}$ im Jahre 1957.^[9] Dieser wurde später ersetzt durch den noch aktiveren und selektiveren Karstedt Katalysator,^[10] welcher 1991 von Lappert *et al.* strukturell aufgeklärt werden konnte (Abb. 2. 2).^[11]

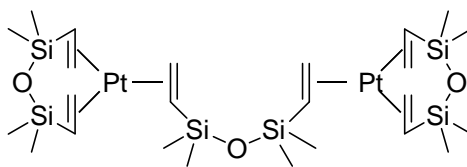


Abb. 2. 2: Karstedt Katalysator

Ein Mechanismus für die übergangsmetallkatalysierte Hydrosilylierung wurde 1965 von Chalk und Harrod vorgeschlagen (Abb. 2. 3).^[12]

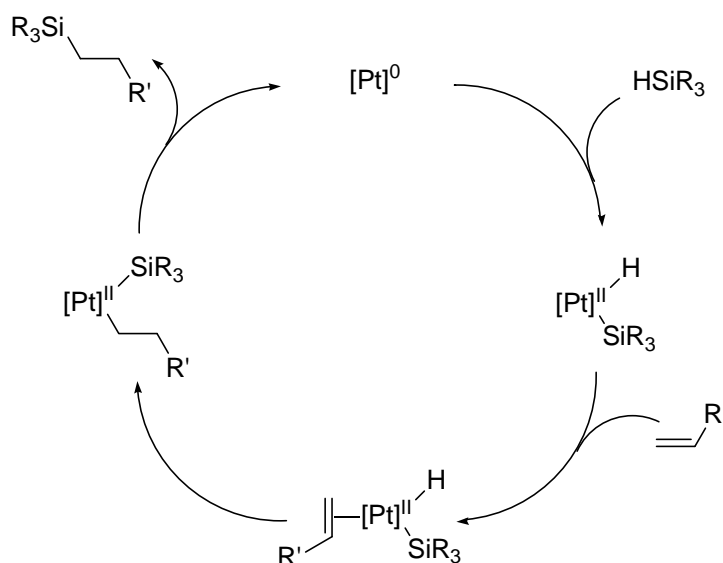


Abb. 2. 3: Hydrosilylierungsmechanismus von Chalk und Harrod

Hierbei findet zunächst eine oxidative Addition des Silans an den Übergangsmetallkomplex statt. Danach erfolgt eine η^2 -Koordination des Alkens, gefolgt von der Alkeninsertion in die

Metall-Wasserstoff-Bindung unter Bildung der Si-C-Bindung. Nachfolgend wird das gewünschte Produkt unter reduktiver Eliminierung abgespalten und dabei der Katalysator regeneriert. Dieser Mechanismus geht von einer rein homogenen Katalyse aus. Wahrscheinlich bilden sich aber während der Katalyse teilweise auch kolloidale Pt^0 -Partikel, welche dann für Nebenreaktionen wie die Isomerisierung der Alkene, Hydrogenierungen und schlechte Regioselektivitäten verantwortlich sind.^[13]

Um dieses zu umgehen sind in der letzten Dekade mehr und mehr auf Lanthanoiden basierende Katalysatoren entwickelt worden.^[14] Vorteile dieser Katalysatoren sind neben dem niedrigem Preis der Metalle im Vergleich zu beispielsweise Platin, die Möglichkeit die Regioselektivität durch Wahl der Metallgröße und der Liganden zu steuern, sowie die Möglichkeit zur enantioselektiven Katalyse. Für die Lanthanoid katalysierte Hydrosilylierung ist allgemein ein von Marks *et al.* vorgeschlagener Mechanismus akzeptiert (Abb. 2. 4).^[14a]

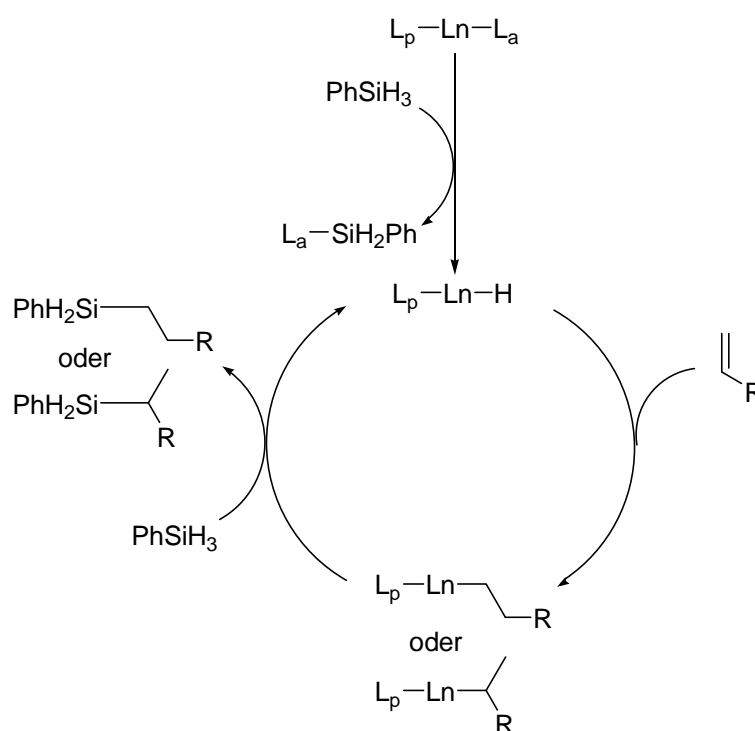


Abb. 2. 4: Von Marks *et al.* vorgeschlagene Initiierung und Katalysezyklus für die Ln katalysierte Hydrosilylierung von Alkenen, L_p meint den passiven-, L_a den aktiven Liganden

Zunächst erfolgt ein Initiierungsschritt bei dem der aktive Ligand L_a mit dem Silan durch σ -Bindungsmetathese reagiert und ein Produkt $L_a\text{-SiH}_2\text{Ph}$, sowie ein heteroleptisches Metallhydrid generiert werden. Das *in situ* generierte Metallhydrid ist die katalytisch aktive Spezies. Dieses reagiert mit dem Alken weiter unter Alkeninsertion in die Lanthanoid-Hydrid-Bindung. Dieser Schritt bestimmt die Regioselektivität. Durch Addition des Metalles an die terminale- oder die α -Position entsteht das lineare- oder das verzweigte Produkt. Das

jetzt gebildete Intermediat reagiert mit einem zweiten Äquivalent des Silans unter erneuter σ -Bindungsmetathese zum gewünschten Produkt und der Rückgewinnung des katalytisch aktiven Metallhydrids.

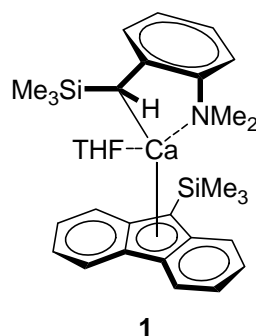
Da Organometallkomplexe der schweren Erdalkalimetalle (Calcium, Strontium und Barium) normalerweise sehr große Ähnlichkeiten mit der Chemie der Lanthanoide aufweisen,^[15] könnten sie potentielle Kandidaten für die Katalyse der Hydrosilylierung darstellen. Somit wären sie die ersten Hauptgruppenmetallkatalysatoren für die Hydrosilylierung. Zwar wurde auch schon die durch LiAlH_4 katalysierte Hydrosilylierung beschrieben, allerdings benötigt man hierfür das hochreaktive SiH_4 sowie hohe Drücke, was zu mehrfachen Hydrosilylierungen führt.^[16] Calciumkatalysatoren hätten nicht nur den Vorteil, das Calcium im Vergleich zu allen anderen bisher benutzten Metallen für die metallkatalysierte Hydrosilylierung äußerst preiswert ist, sondern darüber hinaus wäre Calcium nicht giftig und würde somit einen nachhaltigen Beitrag zum Wandel hin zur „grünen“ Chemie bedeuten. So erklärte beispielsweise die Degussa AG kürzlich: „Aus ökonomischer und ökologischer Sicht ist es bei der Hydrosilylierung wünschenswert, den teuren Edelmetallkatalysator nicht nur aus dem Produkt zu entfernen, sondern ihn darüber hinaus zurückzugewinnen und wiederzuverwenden.“^[17] Es gäbe weder ökologische noch ökonomische Gründe Calciumkatalysatoren aus dem Endprodukt zu entfernen.

Würde die Calcium katalysierte Hydrosilylierung tatsächlich ähnlich der Lanthanoid katalysierten Hydrosilylierung verlaufen, so ergäbe der für Lanthanoide gezeigte Mechanismus (Abb. 2. 4) für die Calciumkatalyse zwei Probleme: Zum einen ist die katalytisch aktive Spezies ein *in situ* generiertes heteroleptisches Metallhydrid. Ein solches ist für die Calciumchemie bislang völlig unbekannt. Darüber hinaus besteht die große Wahrscheinlichkeit, dass ein heteroleptisches Calciumhydrid im Schlenk-Gleichgewicht mit den beiden homoleptischen Komplexen steht und somit zum homoleptischen und normalerweise völlig unlöslichen CaH_2 reagiert ($\text{L}_p\text{CaH} \rightleftharpoons \text{L}_{p2}\text{Ca} + \text{CaH}_2\downarrow$). Dieses könnte als unlöslicher Niederschlag aus der Katalysemischung ausfallen und stünde somit nicht mehr als Katalysator zur Verfügung. Das zweite, nicht minder schwerwiegende Problem besteht in der Wahl der Substrate. Für Calciumkomplexe ist bekannt, dass sie aktivierte Alkene wie etwa Styrol oder Butadien zur Reaktion benötigen. Allerdings sind diese auch für eine rasche, durch Calcium katalysierte Polymerisation bekannt.^[18]

Resultate und Diskussion

2.2 Hydrosilylierung von Alkenen mit Calciumkatalysatoren

Um die aufgezeigten Probleme für mögliche Calciumkatalysatoren zu umgehen, wurde als Alken zunächst 1,1-Diphenylethylen (DPE) benutzt. DPE ist ein aktiviertes Olefin, welches aus sterischen Gründen nicht polymerisieren kann.^[19] Um die Bildung von homoleptischen CaH_2 möglichst zu unterdrücken hat man sich als Katalysator für den von Harder *et al.* synthetisierten heteroleptischen Ca Komplex **1**^[18b] entschieden.



Zu einer Mischung von DPE und PhSiH_3 wurden 5 mol % des heteroleptischen Calciumkatalysators **1** gegeben und bei 50 °C gerührt. Um die Umsatzraten verfolgen zu können wurden in regelmäßigen Abständen Proben genommen und durch ^1H -NMR-Spektroskopie und GC/MS untersucht. Die Ausbeuten wurden durch Integration der Substrat und Produkt Signale in den ^1H -NMR-Spektren bestimmt. Es zeigte sich, dass im Laufe der Reaktion der 2- Me_2N - α - Me_3Si -benzyl Ligand (DMAT) vollständig in das Additionsprodukt **2** (Abb. 2. 5) umgesetzt wurde. Daher ist es wahrscheinlich, dass auch bei den Calcium katalysierten Reaktionen ein Initiierungsschritt erfolgt, bei dem der aktive benzyliche Ligand mit dem Silan durch σ -Bindungsmetathese reagiert und das Produkt DMAT- SiH_2Ph , sowie ein heteroleptisches Metallhydrid generiert werden. Außerdem konnte während der gesamten Reaktionsdauer eine intensive Rotfärbung beobachtet werden. Die Rotfärbung deutet auf die Bildung des MePh_2C^- Anions hin, welches durch Intermediat **3** erklärt werden kann (Abb. 2. 5).

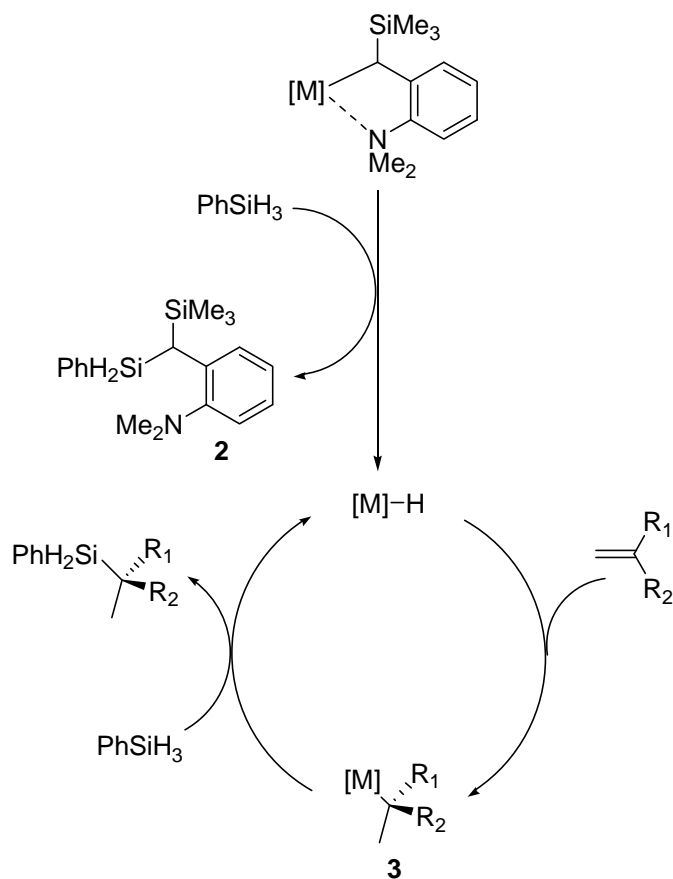
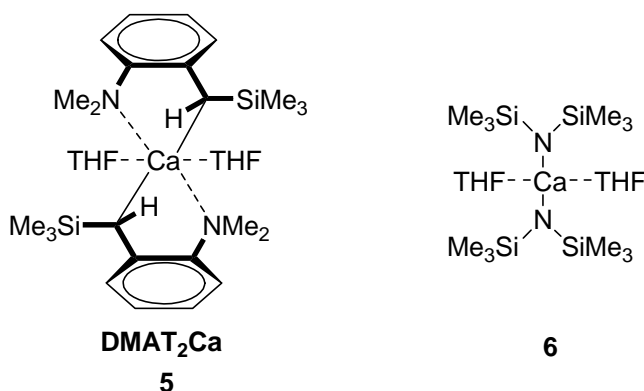


Abb. 2. 5: Initiierung und wahrscheinlicher Katalysezyklus für die Ca katalysierte Hydrosilylierung von Alkenen

Daher ist für die Ca katalysierte Hydrosilylierung von Alkenen tatsächlich von einem Katalysezyklus analog dem von Marks vorgeschlagenen Katalysezyklus für die Lanthanoid katalysierte Hydrosilylierung von Alkenen auszugehen.^[14a] Allerdings erzielte die Katalyse nach 16 Stunden nur 10 % Umsatz.

Zwei weitere mögliche Calciumkatalysatoren sind die beiden homoleptischen Komplexe Bis(2-Me₂N- α -Me₃Si-benzyl)calcium·(THF)₂ (DMAT₂Ca) **5**,^[18a] sowie das Calcium Amid Ca[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ **6**.^[20]



Die Zugabe von zwei Äquivalenten PhSiH_3 zu DMAT_2Ca ergab zwei Äquivalente des Produktes **2**. Durch die Zugabe von zwei Äquivalenten Phenylsilan zu **6** erhält man zwei Äquivalente des korrespondierenden Aminosilans. In beiden Fällen konnte nach einiger Zeit die Bildung eines farblosen Niederschlages beobachtet werden, welcher nach Isolation heftig mit Ethanol reagiert. Diese Experimente deuten darauf hin, dass auch mit homoleptischen Calciumkomplexen der Initiierungsschritt - wie in Abb. 2. 5 gezeigt und ähnlich wie für Calciumkomplex **1** beschrieben - stattfindet. In diesen Fällen führt er zur Bildung des homoleptischen CaH_2 , welches dann nach einiger Zeit als farbloser Niederschlag ausfällt. Die Zugabe von zwei Äquivalenten DPE zu beiden Komplexen, **5** und **6**, zeigte keine Reaktion, erst als dann zu dieser Reaktionsmischung zwei Äquivalente Phenylsilan gegeben wurden, konnte die sofortige Entstehung der jeweiligen Produkte des Silans mit dem Liganden sowie die Bildung eines tief roten Komplexes beobachtet werden. Diese Experimente zeigen, dass die Initiierung über die Reaktion mit dem Silan verläuft und nicht durch Reaktion mit dem Alken. Das Alken reagiert allerdings sofort mit dem durch die Initiierung entstandenen Calciumhydrid zum Intermediat **3**. Das durch die Reaktion der homoleptischen Calciumkomplexe **5** und **6** mit PhSiH_3 generierte CaH_2 wurde in zahlreichen Experimenten versucht zu kristallisieren. Hierzu wurde neben der Wahl verschiedener aprotischer Lösemittel wie beispielsweise Hexan, Pentan, Toluol, Benzol, THF, Dioxan oder Diethylether, auch die Zugabe stabilisierender, koordinierender Liganden wie HMPA, TMEDA, DME oder Kronenether getestet. Obwohl gezeigt werden konnte, dass in polaren Lösemitteln wie THF oder nach Zugabe von HMPA es nicht zur Bildung eines Niederschlages kommt, konnten nie Kristalle eines homoleptischen Calciumhydrids erhalten werden. Allerdings konnte die Bildung eines löslichen Calciumhydrids von Harder *et al.* durch die Isolierung eines heteroleptischen Calciumhydrid-Komplexes bewiesen werden.^[21] Der heteroleptische Calciumamid Komplex **7** wurde mit PhSiH_3 zum heteroleptischen Calciumhydrid Komplex **8** umgesetzt (Abb. 2. 6).^[21]

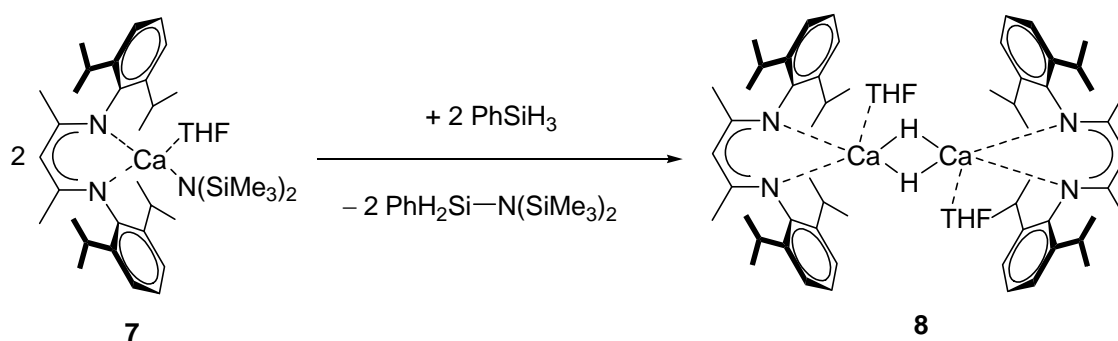


Abb. 2. 6: Synthese des heteroleptischen Calciumhydrids von Harder *et al.*

Dieser heteroleptische Calciumhydrid Komplex **8** wiederum konnte von Jan Spielmann (AK Harder) durch äquimolare Zugabe von DPE in den heteroleptischen Komplex **9** überführt werden (Abb. 2. 7). Der heteroleptische Komplex **9** ist analog zu dem Intermediat **3** des Katalysezykluses (Abb. 2. 5).

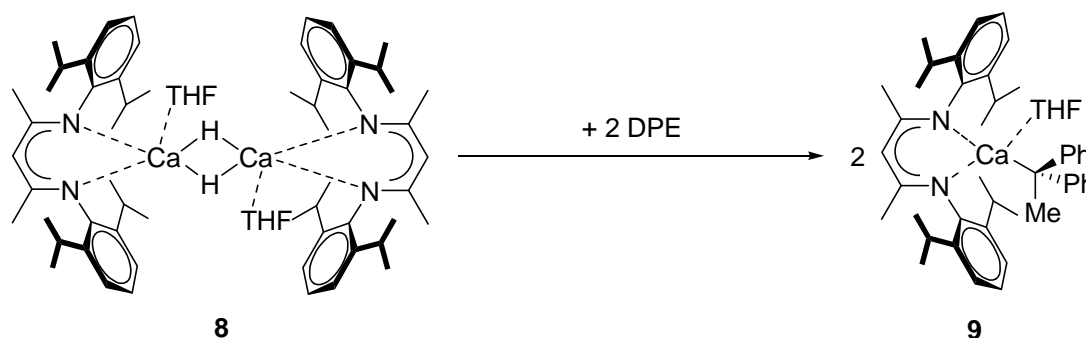


Abb. 2. 7: Synthese von **9** durch Zugabe von DPE zu Calciumhydrid **8** von Spielmann und Harder

Die Kristallstrukturen der Komplexe **8** und **9** sind in Abbildung 2. 8 gezeigt. Interassenterweise gibt es in Komplex **9** keine Wechselwirkungen zwischen Ca^{2+} und dem benzylichen Kohlenstoffatom, sondern das Ph_2MeC^- -Ion koordiniert ausschließlich durch Ph-Ca- π -Wechselwirkungen an das Metall. Der Grund hierfür könnten Wechselwirkungen mit dem sterisch sehr anspruchsvollen passiven Liganden sein.

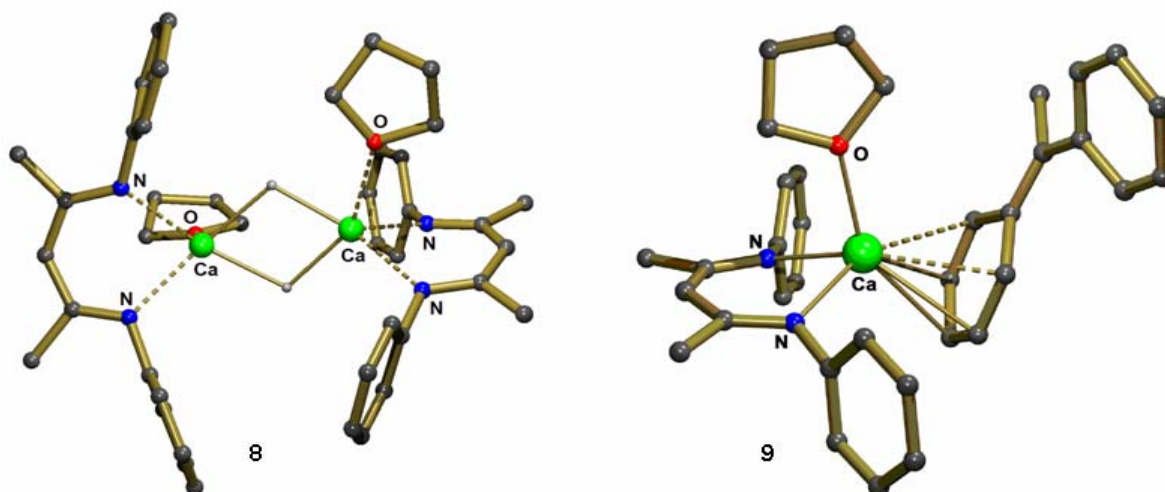


Abb. 2. 8: Kristallstrukturen der Komplexe **8** und **9**. Wasserstoff-Atome und *iPr*-Gruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Obwohl die Katalyse über ein *in situ* generiertes Calciumhydrid verläuft, war es dennoch nicht möglich kommerziell erhältliches CaH_2 als Katalysator einzusetzen. Trotz des Einsatzes von 25 mol % frisch verriebenes CaH_2 konnten bei 50 °C während 48 Stunden kein Umsatz beobachtet werden (Tabelle 2. 1, Eintrag 4). Das CaH_2 ist in heterogener Form wahrscheinlich

zu unreaktiv. Dennoch ist die Entstehung nanokristalliner CaH_2 -Partikel während der homogenen Katalyse mit homoleptischen Calciumkomplexen nicht auszuschließen. Die Katalyse könnte in diesem Falle an der Oberfläche dieser Partikel stattfinden. Ähnliches wird auch für den homogenen, platinbasierten Karstedt Katalysator vermutet.^[13]

2.3 Variation der Substrate

Trotz der weitgehenden Aufklärung des Mechanismus für die mögliche katalytische Hydrosilylierung von Alkenen mit Ca Komplexen ist die bisher gezeigte Umsatzrate von 10 % nach 16 Stunden bei 50 °C für die Reaktion von DPE mit Phenylsilan unbefriedigend. Eine Möglichkeit die Umsätze zu verbessern könnte der Einsatz des homoleptischen Calciumkomplexes DMAT_2Ca **5** sein. Bei diesem Komplex würden beide Liganden als aktive Liganden fungieren und im Initiierungsschritt durch σ -Bindungsmetathese mit dem Silan abgespalten werden. Hierdurch würde kein passiver Ligand am Zentralatom zurückbleiben, welcher durch sterische Hinderung die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzt. Trotz der Möglichkeit zur Bildung unlöslichen CaH_2 zeigte die Reaktion von DPE mit PhSiH_3 katalysiert durch 2,5 mol % DMAT_2Ca bei 50 °C nach 16 Stunden vollständigen Umsatz der beiden Substrate zum gewünschten verzweigten Produkt $\text{Ph}_2(\text{Me})\text{SiH}_2\text{Ph}$ (Abb. 2. 5) (Tabelle 2. 1, Eintrag 2). Die Reaktion verlief unter sauberer Bildung des verzweigten Regioisomeres, nicht einmal Spuren des linearen Regioisomeres konnten detektiert werden. Dass kein CaH_2 ausfällt, sondern saubere Katalyse abläuft, zeigt, dass das *in situ* generierte CaH_2 sofort in den Katalysezyklus eingebunden wird und keine Zeit für die Bildung größerer $[\text{CaH}_2]_n$ -Partikel bleibt. Eine Erhöhung der Katalysatorbeladung auf 10 mol % führte zu einer deutlichen Erhöhung der Umsatzraten. Nun war bereits nach 2 Stunden bei 50 °C vollständiger Umsatz zu beobachten (Eintrag 3).

Eintrag	Substrate	Produkt	Kat.	Mol % Kat.	Temp. (C°)	Zeit (h)	Umsatz
1			1	5	50	16	10
2			5	2,5	50	16	>98
3			5	10	50	2	>98
4			CaH ₂ ^{a)}	25	50	48	0
5			1	5	50	24	0
6			5	2,5	50	24	20
7			1	5	50	20	>98
8			5	2,5	20	<0,1	>98
9			5	0,5	50	1,5	>98
10			6	2,5	50	1	>98
11		 Diastereomere ^{b)}	5	2,5	20	<0,1	>98
12			5	2,5	20	<0,1	>98
13			6	2,5	50	1	>98
14		Alle möglichen Regioisomere	5	2,5	50	1,5	>98

Tabelle 2. 1: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Hydrosilylierung von Alkenen mit Ca Katalysatoren; a) kommerziell erhältliches CaH₂, welches unter Stickstoff-Atmosphäre frisch gerieben wurde; b) Beide möglichen Diastereomere wurden annähernd im Verhältnis 1/1 gefunden.

Eine weitere Möglichkeit die Geschwindigkeiten der Katalyse zu erhöhen, ist ein Wechsel der Substrate. Aus diesem Grunde wurden verschiedene Alkene und Silane getestet. In einem typischen Hydrosilylierungsexperiment wurde das Alken zusammen mit dem Silan vorgelegt. Nach der Zugabe des Katalysators, Katalysatorkonzentration in generell 5 mol % bezogen auf die aktive Gruppe des Katalysators, und guter Durchmischung des Reaktionsgemisches wurde jeweils eine Probe genommen. Die Katalysen wurden bei 50 °C durchgeführt. Es konnte normalerweise eine Rotfärbung beobachtet werden. In seltenen Fällen fiel sehr wenig feiner Niederschlag, wahrscheinlich entstandenes homoleptisches Metallhydrid, aus. Um die Umsatzraten verfolgen zu können wurden in regelmäßigen Abständen Proben genommen und durch ^1H -NMR-Spektroskopie und GC/MS untersucht. In allen Fällen enthielt die unaufgearbeitete Reaktionsmischung fast ausschließlich reines Hydrosilylierungsprodukt verunreinigt durch geringe Mengen an Initiierungsprodukt **2** und teilweise kleine Reste von nicht umgesetztem Alken oder Silan. Alle Hydrosilylierungsprodukte sowie das Initiierungsprodukt wurden isoliert und als saubere Substanzen vollständig durch ^1H und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, sowie GC/MS charakterisiert. Die Ausbeuten wurden durch Integration der Substrat- und Produkt-Signale in den ^1H -NMR-Spektren bestimmt.

Wechsel des Alkens von DPE hin zu α -Methyl-Styrol führte zu einer deutlichen Reduktion der Reaktionsgeschwindigkeit. Mit Katalysator **1** konnte nun kein Umsatz mehr beobachtet werden und mit Katalysator **5** fand man nach 24 Stunden bei 50 °C nur 20% Umsatz (Einträge 5 und 6). Der wahrscheinliche Grund hierfür ist die geringere Stabilität des während der Katalyse entstehenden Me_2PhC^- Anions.

Wie zu erwarten, ist mit nicht aktivierten Alkenen wie beispielsweise Norbornen oder Allylbenzol keine Reaktion zu erkennen.

Obwohl der Katalysator **5** als schneller Katalysator für die Polymerisation von Styrol bekannt ist,^[18a] ergibt die Hydrosilylierung von Styrol mit PhSiH_3 sehr schnellen und sauberen Umsatz zum gewünschten Produkt bereits bei Raumtemperatur (Eintrag 8). Die Reaktion verläuft perfekt regioselektiv ohne die Bildung von Polystyrol Nebenprodukten. Das bedeutet, dass die Ca katalysierte Hydrosilylierung von Styrol deutlich schneller verläuft als die Polymerisation von Styrol. Reduktion der Katalysatorbeladung auf 0,5 mol % (Eintrag 9) sowie die Reaktion mit einem sekundären Silan $\text{Ph}(\text{Me})\text{SiH}_2$ (Eintrag 11) zeigten beide ebenfalls sehr gute Umsatzraten. Die Reaktion mit $\text{Ph}(\text{Me})\text{SiH}_2$ führte zur Bildung von Diastereomeren im Verhältnis von ungefähr 1/1. Das aufgrund der geringeren Reaktivität der Amid-Liganden im Vergleich zu benzyllischen Liganden weniger reaktive Calcium-Amid **6** sowie der heteroleptische Katalysator **1** zeigen ebenfalls sehr gute, beziehungsweise gute

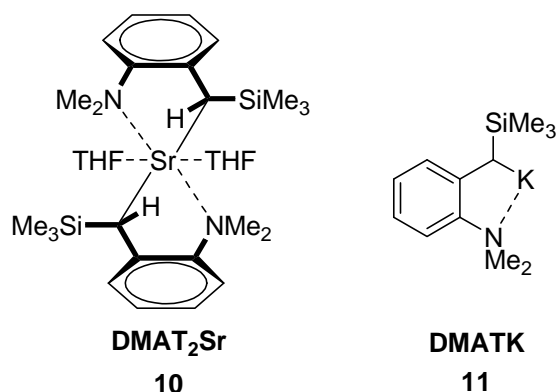
Umsatzraten (Einträge 7 und 10). Beide Reaktionen verliefen auch perfekt regioselektiv und ohne die Bildung von Styrol Oligomeren.

DMAT₂Ca zeigte auch gute Aktivität in der Hydrosilylierung konjugierter Doppelbindungen wie Isopren (Eintrag 14). Hierbei wurden allerdings alle 4 möglichen Regioisomere gebildet. Um die Bildung verschiedener Regioisomere zu umgehen benutzte man Cyclohexadien als Substrat. Dies führte zur sehr raschen Bildung des ausschließlich monosilylierten Produktes mit dem Silicium-Atom in allylischer Position (Eintrag 12). Auch der Einsatz des Calcium-Amids **6** führte zur sauberen und zügigen Umsetzung (Eintrag 13).

Es wurde in einem typischen Beispielexperiment mit größerem Ansatz (20 mmol Styrol mit 20 mmol PhSiH₃ und DMAT₂Ca als Katalysator) das Produkt nach Aufarbeitung und Isolierung durch Säulenchromatographie mit einer Ausbeute von 92 % erhalten.

2.4 Einfluss der Metalle

Da die experimentellen Ergebnisse für die Ca katalysierte Hydrosilylierung von Alkenen insgesamt sehr gute Umsatzraten und Selektivitäten zeigen, ist der Einsatz von Strontium Analoga der gezeigten Calciumkatalysatoren nahe liegend. Hierzu wurde das Strontium Analogon des dibenzylischen Ca Katalysators **5**, DMAT₂Sr **10**^[22] in der katalytischen Hydrosilylierung von Alkenen getestet.



Die Katalyseexperimente wurden exakt analog den Experimenten mit Ca Katalysatoren durchgeführt. Die Ergebnisse sind bezüglich der Selektivität und der Sauberkeit der Reaktionen übereinstimmend, allerdings verlaufen die Strontium katalysierten Reaktionen, wie auch wegen der größeren Elektrophilie des Strontiums zu erwarten, deutlich schneller. So ist die Sr katalysierte Reaktion von Phenylsilan mit DPE bereits nach 2 Stunden beendet und nicht erst nach 16 Stunden. Deutlich schneller ist auch die Reaktion von α -Methyl-Styrol mit PhSiH₃. Mit DMAT₂Ca fand man nach 24 Stunden erst 20 % Umsatz, hingegen ist die DMAT₂Sr katalysierte Reaktion nach 2,5 Stunden bereits vollständig umgesetzt. Im

Gegensatz zur Ca Katalyse konnte mit DMAT_2Sr α -Methyl-Styrol auch mit einem sekundären Silan $\text{Ph}(\text{Me})\text{SiH}_2$ sauber umgesetzt werden (Tabelle 2. 2; Einträge 1 bis 5). Bei der Umsetzung von Styrol mit Phenylsilan war es bei 2,5 mol % Katalysatorbeladung und Sr Katalysator möglich, ihn zweifach mit Substrat zu versetzen. Hierzu wurde gewartet bis alles Substrat abreagiert war, um dann erneut die entsprechende Menge an Substrat hinzu zu fügen, welches ebenfalls vollständig abreagierte. Auch mit einem Sr Katalysator ist bei nicht aktivierten Alkenen wie Allylbenzol oder Norbornen keine Katalyse möglich.

Eintrag	Substrate	Produkt	Kat.	Mol % Kat.	Temp. (C°)	Zeit (h)	Umsatz
1			10	2,5	50	2	>98
2			10	2,5	50	2,5	>98
3			10	2,5	50	24	>98
4			10	2,5	20	<0,1	>98
5			10	2,5	20	<0,1	>98
6			$\text{KH}^{\text{a)}$	25	50	4 ^{b)}	>98
7			11	5	50	2	>98
8			11	5	50	16	>98

Tabelle 2. 2: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Hydrosilylierung von Alkenen mit Hauptgruppenmetall Katalysatoren; a) KH wurde aus einer kommerziell erhältlichen Suspension in Paraffinöl isoliert; b) Eine 90-minütige Induktionszeit wurde beobachtet.

Die gute katalytische Aktivität von DMAT_2Ca **5**, und DMAT_2Sr **10**, sowie die Ähnlichkeit der Chemie von Alkali- und Erdalkalimetallen, macht die Möglichkeit des

Einsatzes von Kalium Katalysatoren wahrscheinlich. Aus diesem Grund wurde auch die katalytische Aktivität des Kalium Komplexes **11** (DMATK)^[22] getestet.

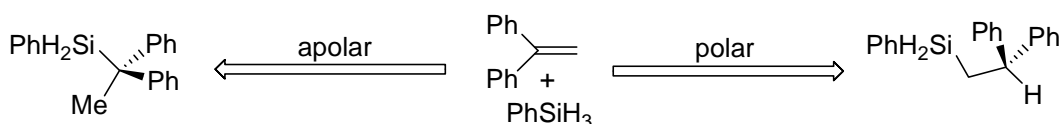
Die Reaktion von 5 mol % DMATK mit DPE und PhSiH₃ ergab vollständigen Umsatz der Substrate nach zwei Stunden. Analyse des Produktes ergab die exklusive Bildung des linearen Regioisomers (Tabelle 2. 2; Eintrag 7).

Aufgrund der höheren Reaktivität im Vergleich zu CaH₂ ist im Gegensatz zu Calcium für Kalium der Einsatz von kommerziell erhältlichen KH möglich. Die Reaktion von 25 mol % KH mit DPE und PhSiH₃ ergab nach 4 Stunden bei 50 °C die vollständige und saubere Bildung des linearen Produktes. Bei dieser Reaktion wurde eine 90 minütige Induktionszeit beobachtet (Eintrag 6). Die saubere Hydrosilylierung anderer Alkene war mit dem Kalium Katalysator **11** nicht möglich. Die Reaktion mit Styrol und α -Methyl-Styrol führte zur teilweisen Polymerisation der Alkene. Das bedeutet, dass die Reaktion mit einem Alken deutlich schneller verläuft als mit einem Silan und nur der große sterische Anspruch des DPE eine Polymerisation verhindert und deshalb mit diesem Alken saubere Hydrosilylierung zu beobachten ist. Die Reaktion mit Cyclohexadien verlief sehr schleppend und mit Norbornen sowie Allylbenzol war keine Reaktion zu beobachten.

Versuche Lithium- oder Magnesium Katalysatoren einzusetzen verliefen nicht erfolgreich. Der Einsatz des Lithium Analogons zu **11** (2-Me₂N- α -Me₃Si-benzyl)Lithium^[23] zeigte zwar die Bildung des Produktes **2** (Abb. 2. 5), aber darüber hinaus keine Bildung von Produkten. Der Einsatz von *t*Bu₂Mg^[24] zeigte keine Reaktion. Die Gründe könnten die folgenden sein: Magnesium zeigt aufgrund der niedrigeren Ionizität der Magnesium-Spezies verglichen mit den entsprechenden Lithium- oder Calcium-Spezies keine Reaktion.^[25] Lithium reagiert nach Bildung des Initiierungsproduktes nicht weiter, weil das entstandene Lithiumhydrid eine besonders stabile Kristallstruktur besitzt.^[26] Dadurch wird die Bildung größerer Lithiumhydridpartikel gegenüber einer möglichen katalytischen Reaktion bevorzugt.

2.5 Einfluss der Lösemittel

Der vollständige Wechsel der Regioselektivität beim Ersatz der Calcium (oder Strontium) Katalysatoren durch den korrespondierenden Kalium Katalysator deutet an, dass die Metall-Kohlenstoff Bindungspolarität entscheidenden Einfluss auf die Regioselektivität haben könnte. Daher wurde auch der Einfluss der Lösemittelpolarität auf die Regioselektivität untersucht.



Eintrag		Kat.	Mol % Kat.	Temp (C°)	Zeit	LöMi.	
1	100 %	5	2,5	50	16	---	0 %
2	75 %	5	2,5	20	3	Et ₂ O	25 %
3	0 %	5	2,5	50	3	THF	100 %
4	100 %	10	2,5	50	2	---	0 %
5	0 %	10	2,5	20	2	Et ₂ O	100 %
6	0 %	10	2,5	50	2	THF	100 %
7	0 %	11	5	50	2	---	100 %
8	0 %	11	5	20	<0,1	THF	100 %

Tabelle 2. 3: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Umsetzungen von DPE mit PhSiH₃ in verschiedenen Lösemitteln. Alle Umsetzungen sind nach der angegebenen Zeit vollständig.

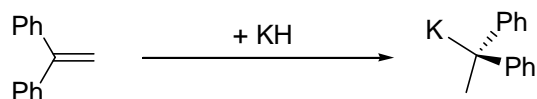
Während die Hydrosilylierung von DPE mit DMAT₂Ca in apolarem Benzol, genau wie ohne Lösemittel, ausschließlich zur Bildung des verzweigten Produktes führte, lieferten Experimente in dem deutlich polaren THF die schnelle und exklusive Bildung des linearen Regioisomeres (Tabelle 2. 3; Eintrag 3). Die Reaktion in Et₂O, welches in der Polarität zwischen Benzol und THF einzuordnen ist, lieferte beide Regioisomere (Eintrag 2), was zeigt, dass die Regioselektivität durch die Polarität der Lösemittel bestimmt werden kann. Die Benutzung anderer styrolartiger Substrate führte, wie auch schon für Kalium beobachtet, zur Oligomerisierung der Alkene. Ein kompletter Wechsel der Regioselektivität wurde auch für den Strontium Katalysator **10** in THF beobachtet (Tabelle 2. 3; Eintrag 6). Die Reaktion in Et₂O ergab, im Gegensatz zur Ca Katalyse, auch exklusiv das lineare Regioisomer (Eintrag 5), was sich sehr gut durch die höhere Ionizität der Strontium Kohlenstoff Bindung erklären lässt. Die Addition von THF zur Kalium katalysierten Umsetzung von DPE mit PhSiH₃ ergab tatsächlich das gleiche Produkt wie auch schon in den THF freien Katalysen, allerdings verlief die Umsetzung deutlich schneller (Eintrag 8). Insgesamt steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Polarität. Zum Beispiel beträgt die Reaktionszeit bis zum vollständigen Umsatz der Calcium katalysierten Reaktion von DPE mit PhSiH₃ 16 Stunden ohne polares Lösemittel (Tabelle 2. 3; Eintrag 1). In THF dauert es nur 3 Stunden bis zum vollständigen Umsatz der Substrate (Tabelle 2. 3; Eintrag 3). Strontium katalysiert

verkürzt sich die Reaktionszeit in THF noch mal auf nun nur noch 2 Stunden (Eintrag 6). Bei der Kalium katalysierten Reaktion ist eine Reaktionszeit von ebenfalls nur 2 Stunden bereits ohne polares Lösemittel zu beobachten und in THF wird der komplette Umsatz aller Substrate zum gewünschten linearen Produkt schon nach 5 Minuten erreicht (Einträge 7 und 8).

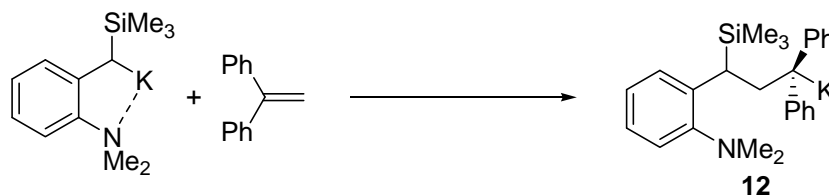
1-Phenylcyclohexen konnte durch den Kalium Katalysator **11** vollständig hydrosilyliert werden (Tabelle 2. 2; Eintrag 8), mit den beiden Calcium und Strontium Katalysatoren **5** beziehungsweise **10** konnte lösemittelfrei, wie auch in THF, keine Reaktion beobachtet werden. Dieses Verhalten zeigt an, dass das Metall, unabhängig von der Wahl des Lösemittels, eine große Rolle spielt.

2.6 Mechanismen

Das das lineare Regioisomer durch den besprochenen Hydrid-Zyklus (Abb. 2. 5) generiert wird ist äußerst unwahrscheinlich. Bei gleichem Zyklus und ausschließlichem Wechsel der Regioselektivität hätte dies als entsprechendes Intermediat analog zu Intermediat **3** ein nicht Resonanz stabilisiertes $\text{Ph}_2\text{CHCH}_2^-$ Ion zur Folge. Tatsächlich aber führt die Reaktion von KH mit DPE sauber zur Bildung eines verzweigten Produktes analog zu **3** (Abb. 2. 5), welches isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte.



Das der Katalysezyklus auch zunächst über ein *in situ* generiertes Metallhydrid verläuft, ist auch für Kalium sehr wahrscheinlich. Zum einen konnte KH direkt als Katalysator eingesetzt werden, zum anderen ist eine Initiierung analog den Ca Komplexen zu beobachten. Zugabe von einem äquivalent PhSiH_3 zu DMATK **11**, ergab auch hier den sofortigen Umsatz zum Produkt **2** (Abb. 2. 5). Im Gegensatz zu den Experimenten mit Calcium ist im Falle des Kalium Komplexes die rasche Reaktion des Komplexes bei der Zugabe von einem äquivalent DPE zu beobachten. DMATK reagiert sofort unter Insertion des Alkens sauber zu Komplex **12**.



Komplex **12** konnte vollständig charakterisiert werden und zudem konnten aus heißem Benzol dunkelrote Kristalle erhalten werden, von welchen eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden konnte (Abb. 2. 9).

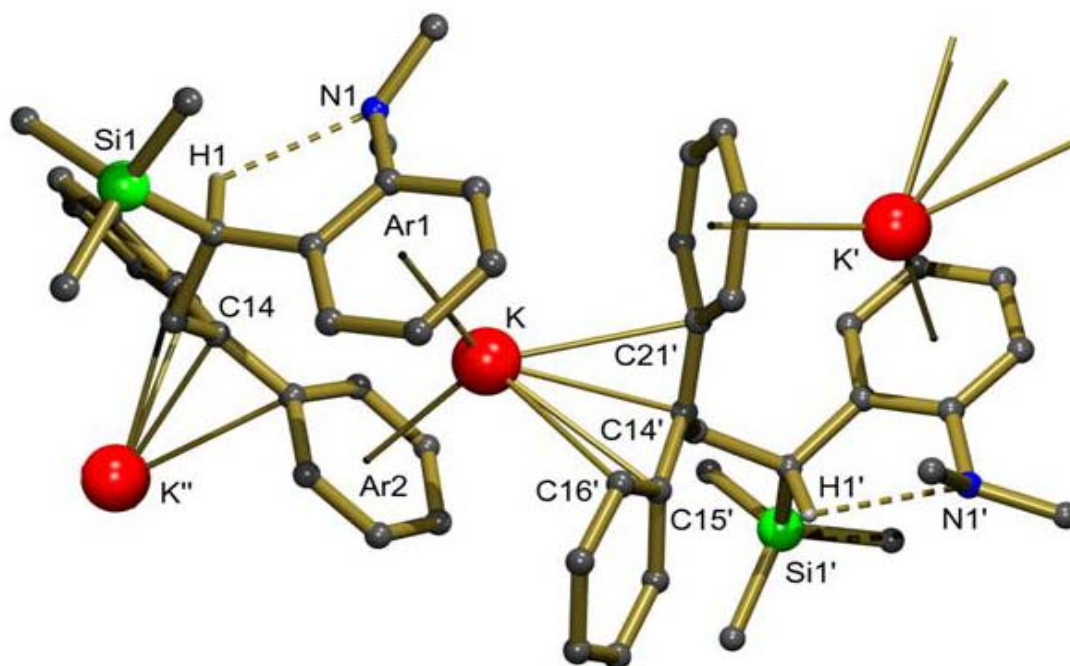


Abb. 2. 9: Kristallstruktur von **12**; Wasserstoff-Atome (außer dem benzylichen Wasserstoff) werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (Å): K-Ar1_{center} 2,9288(7); K-Ar2_{center} 2,7956(8); K-C14' 2,969(1); K-C15' 3,086(1); K-C16' 3,048(1); K-C21' 3,074(1). Der Me₂N-Substituent ist nicht an das Metall gebunden, allerdings zeigt er eine nicht klassische Wasserstoff-Bindung: N1...H1 = 2,45(2) Å und N1...H1-C = 149,1(4)°.

Die Verbindung kristallisiert als Koordinationspolymer in welchem das Kaliummetall eingeschlossen ist zwischen der benzylichen Einheit und zwei Arylgruppen. Der Bindungsabstand zwischen Kalium und dem benzylichen C14' Atom beträgt 2,969(1) Å. Der Abstand zwischen Kalium und dem Mittelpunkt des Phenylrings Ar1 beträgt 2,9288(7) Å. Die Bindung zwischen Kalium und C32 ist kürzer als die zu den restlichen Sechsring-C-Atomen. Daher kann man bei Phenylring Ar1 von einer Zwischenform zwischen η^5 - und η^6 -Koordination sprechen. Der Abstand zwischen Kalium und dem Mittelpunkt des Phenylrings Ar2 beträgt 2,7956(8) Å. Die K-C Bindungsabstände weichen nicht mehr als maximal 0,0507 Å vom Mittelwert 3,128 Å ab. Daher kann man beim Phenylring Ar2 von einer η^6 -Koordination ausgehen.

Trotzdem ist in den Katalyseexperimenten, wie auch bei Ca und Sr, exklusiv die Bildung von Produkt **2** zu beobachten, was die Möglichkeit einer Initiierung durch Addition an DPE verwirft. Die Reaktion mit PhSiH₃ zum *in situ* generierten Metallhydrid verläuft anscheinend deutlich schneller.

Ausgehend vom Metallhydrid wäre ein möglicher Katalysezyklus der in Abbildung 2.10 gezeigte konzertierte Mechanismus.

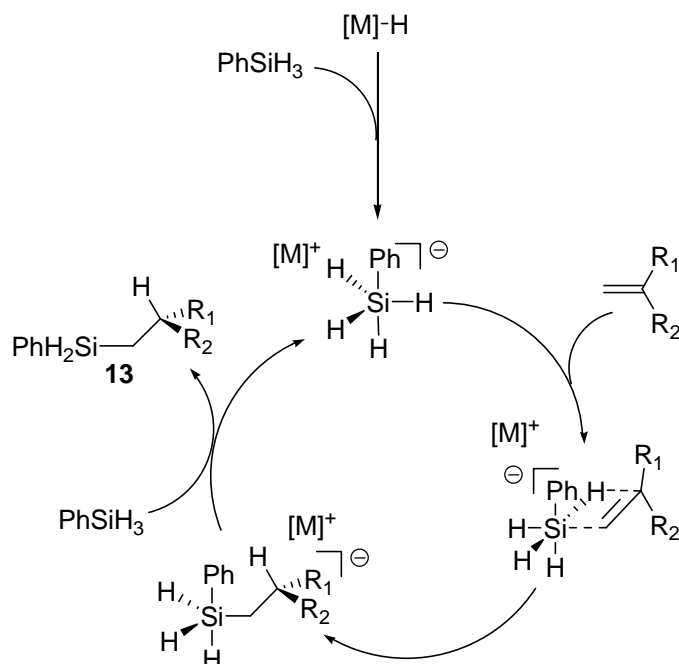


Abb. 2. 10: Möglicher konzertierter Mechanismus für die Hydrosilylierung von Alkenen

Bei diesem Zyklus würde das Metallhydrid mit Phenylsilan zu einer hypervalenten $\text{PhSiH}_4^-\text{K}^+$ Spezies reagieren.^[27] Eine ähnliche pentavalente Siliciumspezies, $\text{Ph}_3\text{SiH}_2^-\text{K}^+$, konnte vor kurzem von McGrady *et al.* isoliert und charakterisiert werden (Abb. 2. 11).^[28] Das Alken würde sich an das pentavalente Intermediat anlagern und in einem konzertierten Schritt zum gewünschten Produkt reagieren, welches mit einem weiteren äquivalent Phenylsilan freigesetzt wird und die hypervalente $\text{PhSiH}_4^-\text{K}^+$ Spezies zurück gewonnen wird. Sterische Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen im DPE und im Silanid-Anion würden zur exklusiven Bildung des Regioisomers **13** führen. Dieser konzertierte Zyklus ist in Mechanismus und Regioselektivität analog der Hydroborierung,^[29] sowie dem allgemein akzeptierten Zyklus für die KF-katalysierte Hydrosilylierung von Ketonen (Abb. 2. 12).^[30]

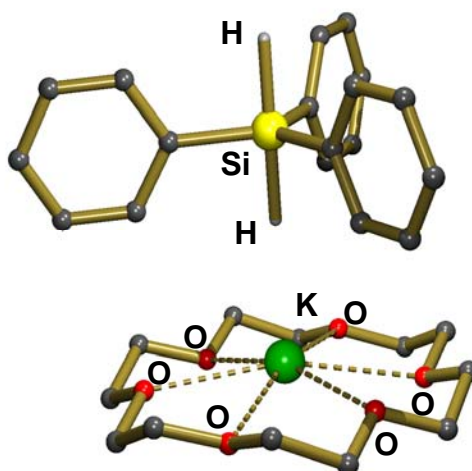


Abb. 2. 11: Kristallstruktur des von McGrady *et al.* isolierten $\text{Ph}_3\text{SiH}_2^-\text{K}^+$,^[28] Wasserstoff-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit vernachlässigt.

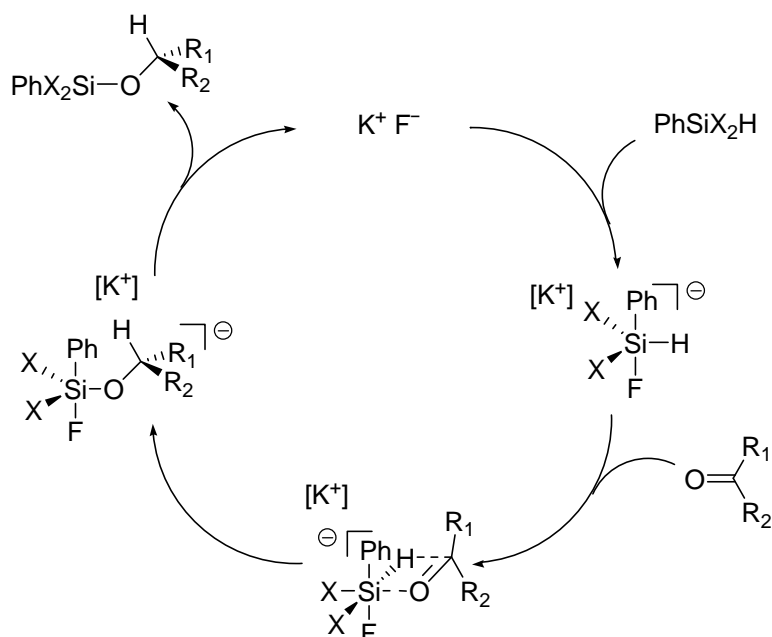


Abb. 2. 12: Mechanismus für die KF katalysierte Hydrosilylierung von Ketonen

Ein weiterer denkbarer Mechanismus ist der in Abbildung 2.13 gezeigte Silanid Zyklus.

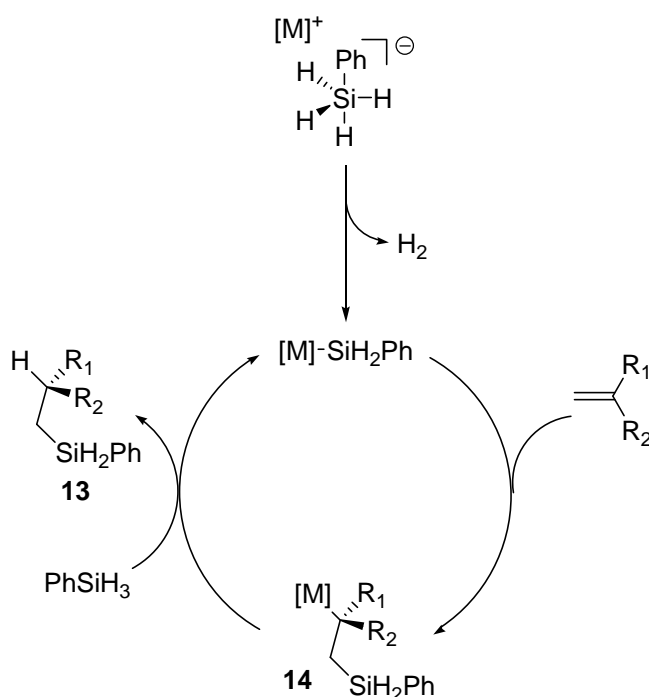


Abb. 2. 13: Möglicher Silanid Mechanismus für die Hydrosilylierung von Alkenen

Dieser Mechanismus ist für die Lanthanoidkatalysierte Hydrosilylierung verworfen worden,^[14a] ist aber akzeptiert für die Übergangsmetallkatalysierte Hydrosilylierung.^[31] Der erste Schritt geht aus von der bereits für den konzertierten Mechanismus beschriebenen pentavalenten Spezies, welche nun durch, für solche Systeme wohlbekannte, H_2 -Eliminierung^[32] $\text{PhSiH}_2^-\text{K}^+$ bildet. Addition dieses Silanids an DPE ergibt das nun

resonanzstabilisierte Intermediat **14**, welches nach σ -Bindungsmetathese Regioisomer **13** ergibt.

Eine Möglichkeit zwischen beiden denkbaren Mechanismen zu unterscheiden, ist die genauere Betrachtung der Umsetzung von PhSiH_3 mit einem zyklischen Alken (Abb. 2. 14).

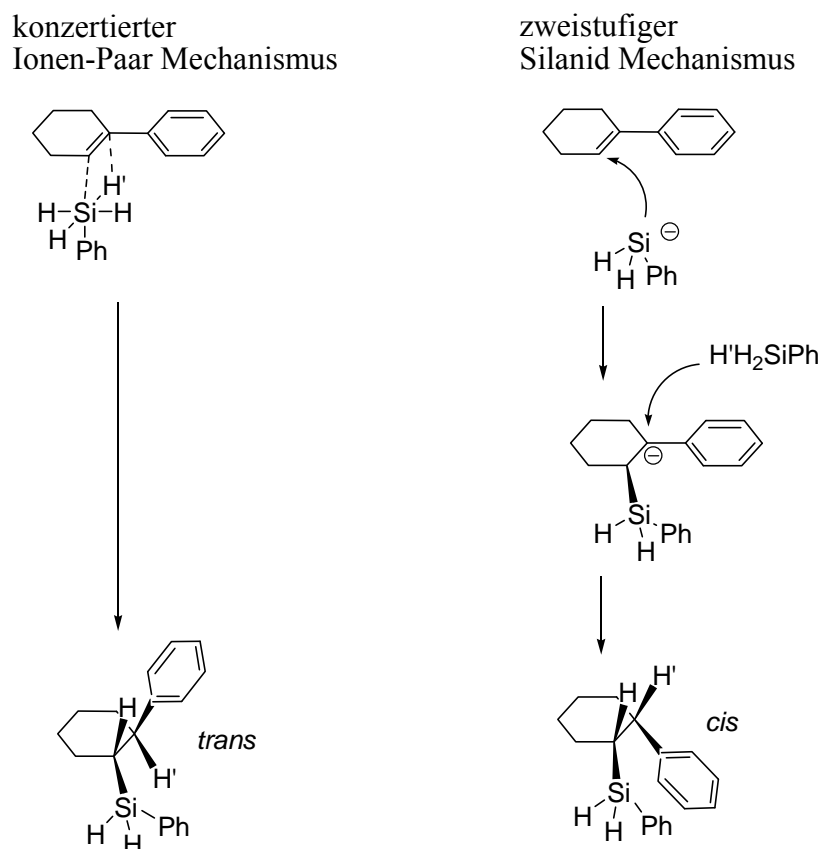


Abb. 2. 14: Möglichkeit zur Unterscheidung zwischen dem konzertierten- und dem Silanid Mechanismus.

Würde die Hydrosilylierung von 1-Ph-cyclohexen mit PhSiH_3 über den konzertierten Mechanismus verlaufen, so sollte die *cis*-Addition ausschließlich das *trans*-Produkt bilden. Würde die Hydrosilylierung über den zweistufigen Silanid Mechanismus verlaufen, so wäre die Bildung eines *cis*, *trans* Produktgemisches möglich. Die Bildung des *cis*-Produktes ließe sich durch Angriff des PhSiH_3 von der sterisch weniger gehinderten Seite erklären. Tatsächlich findet man bei der Kalium katalysierten Reaktion exklusiv das *cis*-Produkt (Tabelle 2. 2; Eintrag 8), was den konzertierten Mechanismus ausschließt und stark für einen Mechanismus, wie in Abbildung 2. 13 vorgeschlagen, spricht. Die Bildung von ungefähr 10 % *cis*-1-Ph-2- SiH_3 -cyclohexan und größerer Mengen an Ph_2SiH_2 zeigt die begleitende Disproportionierung des Silans und Bildung von KSiH_3 während der Reaktion an ($2 \text{ PhSiH}_3 \rightarrow \text{Ph}_2\text{SiH}_2 + \text{SiH}_4$, etc.) (Abb. 2. 15).

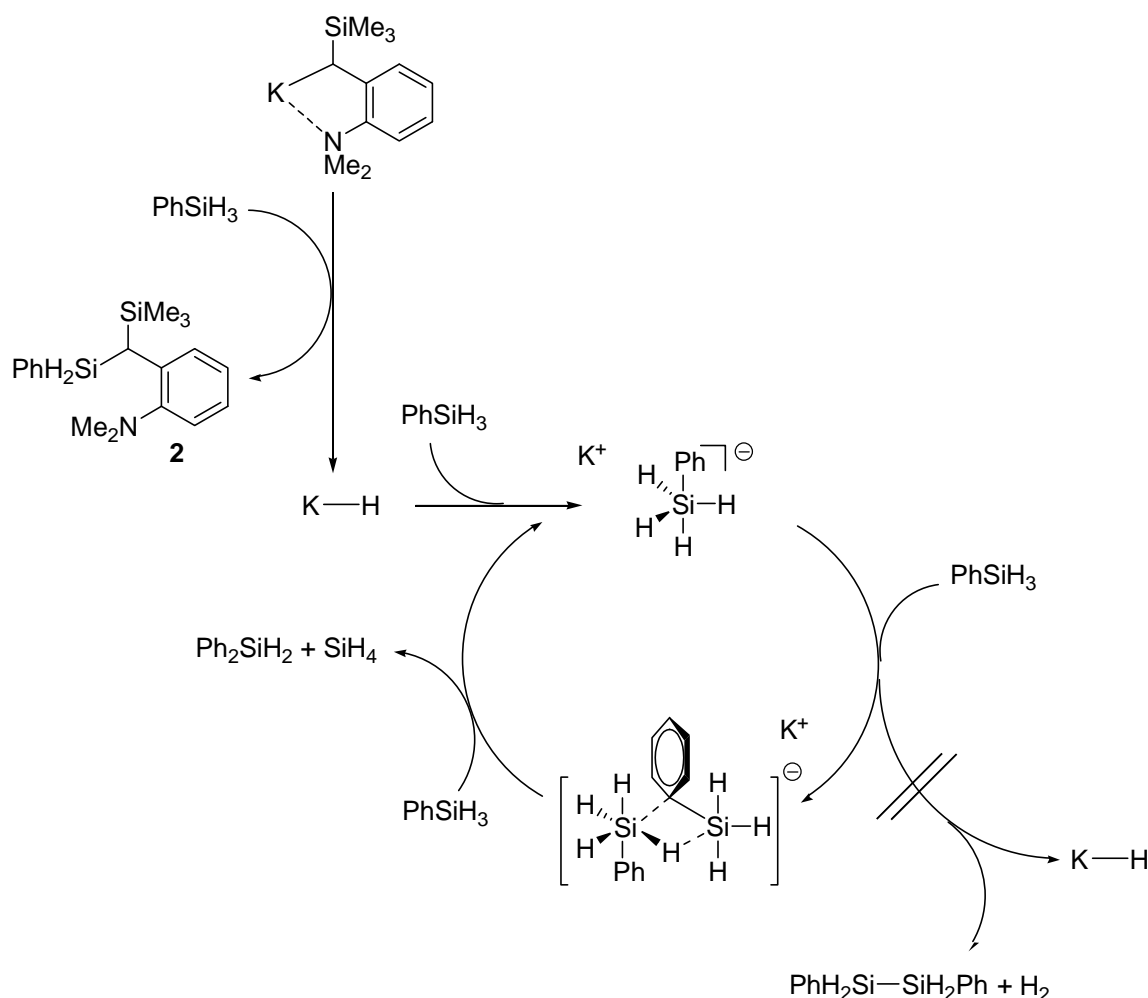


Abb. 2. 15: Mechanismus zur katalysierten Disproportionierung von PhSiH_3 ^[32]

Dass die Reaktion von PhSiH_3 mit KH auch zur Bildung von KSiH_3 führt, ist bekannt,^[33] ebenso wie die Basen katalysierte Disproportionierung von PhSiH_3 ,^[27b] die ebenfalls über ein pentavalentes Intermediat verläuft.^[32] Eine solche katalysierte Disproportionierung konnte durch Reaktion des Kalium Katalystors **11** mit einem Überschuss an PhSiH_3 in der Abwesenheit von Alkenen reproduziert werden. Die lösemittelfreie Reaktion von **11** mit einem 20-fachen Überschuss an PhSiH_3 bei 50 °C ergab das Produkt **2**, sowie deutliche Gasentwicklung. Anschließende Analyse des Produktes zeigte die Bildung von Ph_2SiH_2 und kleineren Mengen an Ph_3SiH . Das entstehende Gas, welches sich an Luft spontan entzündete, wurde in Ethanol, mit katalytischen Mengen an LiOEt versetzt, abgefangen und dann als $\text{Si}(\text{OEt})_4$ analysiert. Es wurden weder bei diesem Experiment, noch bei einer der katalytischen Hydrosilylierungen, Hinweise für Dehydropolymerisationsreaktionen gefunden ($2 \text{ PhSiH}_3 \rightarrow \text{PhH}_2\text{Si-SiH}_2\text{Ph} + \text{H}_2$) (Abb. 2. 15).^[34]

Also scheint bei Erhöhung der Metall-Kohlenstoff-Bindungspolarität ein Wechsel des Mechanismus stattzufinden. Für Calcium und Strontium katalysierte Reaktionen in apolaren

Lösemittel, beziehungsweise lösemittelfrei greift der auch für die Lanthanoidkatalyse etablierte Hydridzyklus (Abb. 2. 5). Bei Erhöhung der Bindungspolarität durch Wechsel des Metalls oder der Benutzung polarer Lösemittel findet ein Wechsel des Mechanismus hin zum Silanidzyklus (Abb. 2. 13) statt. Obwohl sonst die Chemie der Erdalkalimetalle oft der Lanthanoidchemie sehr ähnlich ist, was auch hier für niedrige Polaritäten gilt, ist ein solcher Wechsel des Mechanismus ein deutlicher Unterschied beider Metallklassen.

2.7 Schlussfolgerung

Es wurden die ersten Hydrosilylierungskatalysatoren basierend auf frühen Hauptgruppenmetallen gezeigt. Die Katalysatoren zeichnen sich durch schnelle Umsetzungen konjugierter Doppelbindungen sowie eine perfekte Regioselektivität aus. Die Umsetzungen mit homoleptischen Calciumkatalysatoren verlaufen deutlich schneller als mit heteroleptischen. Der dibenzylische DMAT_2Ca Komplex ist ein etwas schnellerer Katalysator als das Calciumamid $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$. Darüber hinaus ist das allgemein reaktivere Sr auch für die Hydrosilylierung von Alkenen der Katalysator mit der höheren Aktivität. Die Regioselektivität kann für die Umsetzung von DPE mit PhSiH_3 sogar vollständig durch Wahl des Metalls oder der Lösemittelpolarität kontrolliert werden. Für diese Reaktion ist auch Kalium ein geeignetes Metall für die Katalyse. Für alle anderen benutzten Alkene führt der Einsatz von Kaliumkatalysatoren zur Bildung von Oligomeren. Mit Lithium- beziehungsweise Magnesiumkatalysatoren konnte kein Umsatz beobachtet werden, was die Einzigartigkeit der schwereren Erdalkalimetallkatalysatoren verdeutlicht. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass die Initiierung in jedem Fall über Reaktion des Silans durch σ -Bindungsmetathese mit dem aktivem Liganden unter Bildung des Produktes **2** (Abb. 2. 5) und der Bildung eines löslichen Metallhydrids verläuft. Dieses addiert dann zuerst an ein Alken oder ein Silan. So wurde außerdem der Mechanismus teilweise aufgeklärt und Ähnlichkeiten aber auch Differenzen zu den Lanthanoidkatalysatoren wurden aufgezeigt.

2.8 Experimenteller Teil

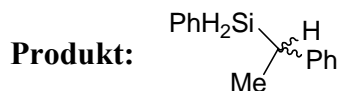
Generelles. Alle Experimente wurden unter Argon und der Verwendung getrockneter Lösemittel sowie Schlenk Technik oder in der Glovebox (Unilab von MBraun) durchgeführt. Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert: Bis(2-Me₂N- α -Me₃Si-benzyl)calcium $\cdot(\text{THF})_2$ (DMAT_2Ca) **5**,^[18a] $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ **6**,^[20] Bis(2-Me₂N- α -Me₃Si-benzyl)strontium $\cdot(\text{THF})_2$ (DMAT_2Sr) **10**,^[22] (2-Me₂N- α -Me₃Si-benzyl)kalium (DMATK) **11**^[22] und (2-Me₂N- α -Me₃Si-benzyl)Lithium.^[23] (DMAT)(9-TMS-Fl)Ca $\cdot(\text{THF})$ **1** sowie *t*Bu₂Mg wurden freundlicherweise von Sjoerd Harder zur Verfügung gestellt. Alle anderen Ausgangsverbindungen waren kommerziell erhältlich und wurden vor Gebrauch über

frisch geriebenem Calciumhydrid getrocknet. Die NMR-Spektren wurden mit Bruker DPX300 und DRX500 Geräten aufgenommen.

Synthese von KCPh_2Me : Zu einer Suspension von KH (2,30 g; 57 mmol) in 20 ml THF wurde DPE (2,07 g; 11,5 mmol) gegeben. Die Suspension wurde blau und nach *circa* 20 Minuten Rühren bei 65 °C färbte sie sich dunkelrot. Die Suspension wurde für 5 Stunden bei 65 °C gerührt. Dann hat man den Überschuss an KH abfiltriert und solange mit THF gewaschen bis das THF farblos blieb. Das THF wurde vollständig eingengt. Nach Trocknen am Hochvakuum blieb das Produkt in Form $\text{KCPh}_2\text{Me} \cdot (\text{THF})_{0,2}$ als tiefdunkelrotes Pulver in quantitativer Ausbeute (2,68 g; 11,5 mmol) zurück. ^1H NMR (300 MHz, Benzol- d_6 /THF- d_8 = 9/1, 20 °C): δ = 1.53 (m, 1H, thf), 2.18 (s, 3H, Me), 3.61 (m, 1H, thf), 6.16 (t, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ = 6.8 Hz, 2H ar), 7.00 (dd, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ = 6.8, 8.7 Hz, 4H, ar), 7.13 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ = 8.7 Hz, 4H, ar). ^{13}C NMR (75 MHz, Benzol- d_6 /THF- d_8 = 9/1, 20 °C): δ = 18.8 (Me), 24.2 (thf), 66.7 (thf), 75.3 ($\text{C}_{\text{quartär}}$), C_{ar} : 108.1, 116.1, 145.0

Synthese von **12:** Zu einer Suspension von DMATK **11** (25 mg; 0,10 mmol) in Benzol- d_6 gab man DPE in äquimolarer Menge (18 mg; 0,10 mmol). Erhitzen dieser Suspension auf 50 °C für 72 Stunden führte zur Bildung dunkelroter Kristalle. (Ausbeute: 24 mg; 0,06 mmol; 56%) ^1H NMR (300 MHz, THF- d_8 , 20 °C): δ = -0.12 (s, 9H, SiMe_3), 2.52 (s, 6H, NMe_2), 2.80 (dd, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ = 7.3, 14.6 Hz, 1H, CH_2), 3.10 (dd, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ = 7.3, 14.6 Hz, 1H, CH_2), 4.17 (t, $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$ = 7.3 Hz, 1H, CH), 5.70 (m, 2H ar), 6.56 (m, 4H, ar), 6.87 (m, 1H, ar), 6.94 (m, 4H, ar), 7.26 (m, 1H, ar), 7.32 (m, 3H, ar). ^{13}C NMR (75 MHz, THF- d_8 , 20 °C): δ = 0.0 (SiMe_3), 29.4 (CH_2), 35.9 (CHSiMe_3), 47.1 (NMe_2), 84.8 (Ph_2CK), C_{ar} : 109.5, 118.9, 120.9, 124.5, 125.7, 129.7, 130.4, 130.4, 130.8, 147.5, 155.3

Hydrosilylierungsexperimente: In einem typischen Hydrosilylierungsexperiment wurden 2.0 mmol des Alkens mit 2.0 mmol des Silans vorgelegt. Nach der Zugabe des Katalysators (generell 5 mol % bezogen auf die aktive Gruppe) und guter Durchmischung des Reaktionsgemisches wurde jeweils eine Probe genommen. Dann wurde die Reaktionsmischung auf 50 °C erhitzt. Hierbei konnte normalerweise eine Rotfärbung beobachtet werden. In seltenen Fällen fiel sehr wenig an feinem Niederschlag, wahrscheinlich entstandenes Metallhydrid, aus. Um die Umsatzraten verfolgen zu können wurden in regelmäßigen Abständen Proben genommen und durch ^1H -NMR-Spektroskopie und GC/MS untersucht. In allen Fällen enthielt die unaufgearbeitete Reaktionsmischung fast ausschließlich reines Hydrosilylierungsprodukt verunreinigt durch geringe Mengen an Initiierungsprodukt **2** und teilweise kleine Reste von nicht umgesetztem Alken oder Silan. Alle Hydrosilylierungsprodukte sowie das Initiierungsprodukt wurden isoliert und als saubere Substanzen vollständig durch ^1H und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, sowie GC/MS charakterisiert. Hierzu wurde die Reaktionsmischung nach der vollständigen Umsetzung mit Wasser versetzt und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden über MgSO_4 getrocknet und vollständig eingengt. Das verbliebene farblose ölige Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie mit Hexan als Laufmittel gereinigt. Die Ausbeuten wurden durch Integration der Substrat und Produkt Signale in den ^1H -NMR-Spektren bestimmt. Des Weiteren wurde in einem typischen Beispielerperiment mit größerem Ansatz (20 mmol Styrol und PhSiH_3 , Katalysator: DMAT_2Ca **5**) das gewünschte Produkt nach Aufarbeitung und Isolierung durch Säulenchromatographie mit einer Ausbeute von 92 % erhalten.

**Hydrosilylierungsexperiment 1:**

Substrate:	Styrol, PhSiH ₃
Katalysator:	DMAT ₂ Ca 5
Katalysatorbeladung:	2.5 mol%
Reaktionstemperatur:	20 °C
Reaktionsdauer:	< 0.1 h
Umsatz:	> 98 %

Hydrosilylierungsexperiment 2:

Substrate:	Styrol, PhSiH ₃
Katalysator:	Ca[N(SiMe ₃) ₂] ₂ 6
Katalysatorbeladung:	2.5 mol%
Reaktionstemperatur:	50 °C
Reaktionsdauer:	1 h
Umsatz:	> 98 %

Hydrosilylierungsexperiment 3:

Substrate:	Styrol, PhSiH ₃
Katalysator:	DMAT ₂ Sr 11
Katalysatorbeladung:	2.5 mol%
Reaktionstemperatur:	20 °C
Reaktionsdauer:	< 0.1 h
Umsatz:	> 98 %

Hydrosilylierungsexperiment 4:

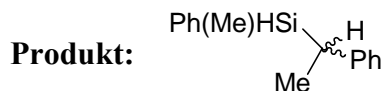
Substrate:	Styrol, PhSiH ₃
Katalysator:	DMAT ₂ Sr 11
Katalysatorbeladung:	0.5 mol%
Reaktionstemperatur:	50 °C
Reaktionsdauer:	1.5 h
Umsatz:	> 98 %

Hydrosilylierungsexperiment 5:

Substrate:	Styrol, PhSiH ₃
Katalysator:	(DMAT)(9-TMS-Fl)Ca·(THF) 1
Katalysatorbeladung:	5 mol%
Reaktionstemperatur:	50 °C
Reaktionsdauer:	20 h
Umsatz:	> 98 %

Charakterisierung:

¹H NMR (300 MHz, Benzol-*d*₆, 20 °C): δ = 1.53 (d, ³*J*(H,H) = 7.5 Hz, 3H; CH₃), 2.69 (m, 1H; CH), 4.41 (d, 2H; SiH₂), 7.15-7.19 (m, 3H, arom), 7.29-7.49 (m, 7H, arom); ¹³C NMR (75 MHz, Benzol-*d*₆, 20 °C): δ = 16.7 (CH₃), 25.7 (CHCH₃), C_{ar}: 125.4, 127.4, 128.2, 128.7, 130.1, 131.7, 135.9, 144.9; MS (70 eV): *m/z* (%): 212 (70) [M⁺], 134 (20) [M⁺ - Ph], 105 (100) [M⁺ - PhSiH₂]

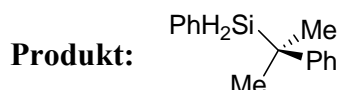
**Hydrosilylierungsexperiment 1:**

Substrate:	Styrol, Ph(Me)SiH ₂
Katalysator:	DMAT ₂ Ca 5
Katalysatorbeladung:	2.5 mol%
Reaktionstemperatur:	20 °C
Reaktionsdauer:	< 0.1 h
Umsatz:	> 98 %

Charakterisierung:

Beide Diastereomere wurden in einem Verhältnis von ungefähr 1/1 erhalten.

¹H NMR (300 MHz, Benzol-*d*₆, 20 °C), Diastereomeren Mischung: δ = 0.37 und 0.44 (2 d, ³*J*(H,H) = 3.6 Hz und ³*J*(H,H) = 3.6 Hz, 3H; SiCH₃); 1.53 und 1.54 (2 d, ³*J*(H,H) = 7.5 Hz und ³*J*(H,H) = 7.5 Hz, 3H; CHCH₃); 2.58-2.68 (m, 1H; CH), 4.48-4.53 (m, 1H; SiH), 7.14-7.27 (m, 3H, arom), 7.33-7.58 (m, 7H, arom); ¹³C NMR (75 MHz, Benzol-*d*₆, 20 °C): δ = -7.4 und -6.5 (SiCH₃), 15.7 und 16.5 (CH₃), 28.1 und 28.4 (CHCH₃), C_{ar}: 125.2, 125.3, 127.8, 128.2, 128.3, 128.7, 128.8, 129.9, 135.3, 135.4, 145.2, 145.4; MS (70 eV): *m/z* (%): 226 (30) [M⁺], 121 (100) [M⁺ - PhC₂H₅], 105 (20) [M⁺ - PhSiH₂CH₃]

**Hydrosilylierungsexperiment 1:**

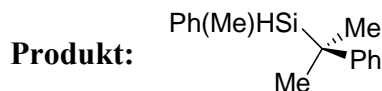
Substrate:	α-Methyl-Styrol, PhSiH ₃
Katalysator:	DMAT ₂ Ca 5
Katalysatorbeladung:	2.5 mol%
Reaktionstemperatur:	50 °C
Reaktionsdauer:	24 h
Umsatz:	20 %

Hydrosilylierungsexperiment 2:

Substrate:	α-Methyl-Styrol, PhSiH ₃
Katalysator:	DMAT ₂ Sr 11
Katalysatorbeladung:	2.5 mol%
Reaktionstemperatur:	50 °C
Reaktionsdauer:	2.5 h
Umsatz:	> 98 %

Charakterisierung:

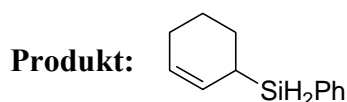
¹H NMR (300 MHz, Benzol-*d*₆, 20 °C): δ = 1.59 (s, 6H; CH₃), 4.47 (s, 2H; SiH₂), 7.28-7.52 (m, 10H, arom); ¹³C NMR (75 MHz, Benzol-*d*₆, 20 °C): δ = 25.4 (CH₃), 26.3 (CCH₃), C_{ar}: 125.0, 126.2, 127.8, 128.3, 129.9, 130.0, 135.8, 136.1; MS (70 eV): *m/z* (%): 226 (50) [M⁺], 119 (100) [M⁺ - PhSiH₂], 91 (40) [M⁺ - PhCH₂]

**Hydrosilylierungsexperiment 1:**

Substrate: α -Methyl-Styrol, Ph(Me)SiH_2
 Katalysator: DMAT_2Sr **11**
 Katalysatorbeladung: 2.5 mol%
 Reaktionstemperatur: 50 °C
 Reaktionsdauer: 24 h
 Umsatz: > 98 %

Charakterisierung:

^1H NMR (300 MHz, Benzol- d_6 , 20 °C): δ = 0.33 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 3.6 Hz, 3H; SiCH_3), 1.49 (s, 3H; CCH_3), 1.51 (s, 3H; CCH_3), 4.40 (q, $^3J(\text{H,H})$ = 3.6 Hz, 1H; SiH), 7.19-7.27 (m, 3H) 7.33-7.47 (m, 7H); ^{13}C NMR (75 MHz, Benzol- d_6 , 20 °C): δ = -8.1 (SiCH_3), 24.4 (CH_3), 24.9 (CH_3), 26.9 (CMe_2), C_{ar} : 124.7, 126.3, 127.6, 128.0, 129.6, 134.9, 135.4, 148.0; MS (70 eV): m/z (%): 240 (50) [M^+], 121 (100) [$\text{M}^+ - \text{PhSiHCH}_3$], 91 (20) [PhCH_2]

**Hydrosilylierungsexperiment 1:**

Substrate: Cyclohexadien, PhSiH_3
 Katalysator: DMAT_2Ca **5**
 Katalysatorbeladung: 2.5 mol%
 Reaktionstemperatur: 20 °C
 Reaktionsdauer: < 0.1 h
 Umsatz: > 98 %

Hydrosilylierungsexperiment 2:

Substrate: Cyclohexadien, PhSiH_3
 Katalysator: $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ **6**
 Katalysatorbeladung: 2.5 mol%
 Reaktionstemperatur: 50 °C
 Reaktionsdauer: 1 h
 Umsatz: > 98 %

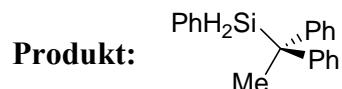
Hydrosilylierungsexperiment 3:

Substrate: Cyclohexadien, PhSiH_3
 Katalysator: DMAT_2Sr **11**
 Katalysatorbeladung: 2.5 mol%
 Reaktionstemperatur: 20 °C
 Reaktionsdauer: < 0.1 h
 Umsatz: > 98 %

Charakterisierung:

^1H NMR (500 MHz, Benzol- d_6 , 20 °C): δ = 1.43 (m, 1H), 1.58-1.68 (m, 2H), 1.78 (m, 1H), 1.85- 1.92 (m, 3H), 4.46 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 2.1 Hz, 2H; SiH_2), 5.67 (m, 1H; $\text{CH}=\text{C}$), 5.74 (m, 1H; $\text{C}=\text{CH}$), 7.13-7.19 (m, 3H, arom), 7.50-7.52 (m, 2H, arom); ^{13}C NMR (125 MHz, Benzol- d_6 ,

20 °C): δ = 22.1 (CH₂), 22.4 (CHSi), 24.9 (CH₂), 25.2 (CH₂), 126.6 (CH=CH), 127.5 (CH=CH), C_{ar}: 128.1, 128.3, 129.9, 135.9; MS (70 eV): m/z (%): 188 (30) [M⁺], 107 (70) [PhSiH₂], 80 (100) [M⁺ - PhSiH₂]



Hydrosilylierungsexperiment 1:

Substrate: DPE, PhSiH₃
 Katalysator: DMAT₂Ca **5**
 Katalysatorbeladung: 2.5 mol%
 Reaktionstemperatur: 50 °C
 Reaktionsdauer: 16 h
 Umsatz: > 98 %

Hydrosilylierungsexperiment 2:

Substrate: DPE, PhSiH₃
 Katalysator: DMAT₂Ca **5**
 Katalysatorbeladung: 10 mol%
 Reaktionstemperatur: 50 °C
 Reaktionsdauer: 2 h
 Umsatz: > 98 %

Hydrosilylierungsexperiment 3:

Substrate: DPE, PhSiH₃
 Katalysator: DMAT₂Sr **11**
 Katalysatorbeladung: 2.5 mol%
 Reaktionstemperatur: 50 °C
 Reaktionsdauer: 2 h
 Umsatz: > 98 %

Hydrosilylierungsexperiment 4:

Substrate: DPE, PhSiH₃
 Katalysator: (DMAT)(9-TMS-Fl)Ca·(THF) **1**
 Katalysatorbeladung: 5 mol%
 Reaktionstemperatur: 50 °C
 Reaktionsdauer: 16 h
 Umsatz: 10 %

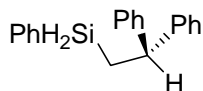
Hydrosilylierungsexperiment 5:

Kommerziell erworbenes CaH₂ wurde vor Gebrauch unter Stickstoffatmosphäre frisch verrieben.

Substrate: DPE, PhSiH₃
 Katalysator: CaH₂
 Katalysatorbeladung: 25 mol%
 Reaktionstemperatur: 50 °C
 Reaktionsdauer: 48 h
 Umsatz: 0 %

Charakterisierung:

^1H NMR (300 MHz, Benzol- d_6 , 20 °C): δ = 1.75 (s, 3H; CH_3), 4.92 (s, 2H; SiH_2), 7.05-7.31 (m, 15H, arom); ^{13}C NMR (75 MHz, Benzol- d_6 , 20 °C): δ = 24.3 (CH_3), 36.4 (CCH_3), C_{ar} : 124.4, 126.5, 127.1, 127.2, 128.6, 129.8, 135.2, 146.2; MS (70 eV): m/z (%): 288 (20) [M^+], 181 (100) [$\text{M}^+ - \text{PhSiH}_2$], 165 (20) [$\text{M}^+ - \text{PhSiH}_2 - \text{CH}_3$]

Produkt:**Hydrosilylierungsexperiment 1:**

Substrate: DPE, PhSiH_3
 Katalysator: DMATK **11**
 Katalysatorbeladung: 5 mol%
 Reaktionstemperatur: 50 °C
 Reaktionsdauer: 2 h
 Umsatz: > 98 %

Hydrosilylierungsexperiment 2:

KH wurde durch Waschen mit Pentan und anschließendem Trocknen am Hochvakuum von einer kommerziell erhältlichen Suspension in Paraffin Öl isoliert. Beim durchgeführten Hydrosilylierungsexperiment konnte eine Induktionszeit von 90 min beobachtet werden.

Substrate: DPE, PhSiH_3
 Katalysator: KH
 Katalysatorbeladung: 25 mol%
 Reaktionstemperatur: 50 °C
 Reaktionsdauer: 4 h
 Umsatz: > 98 %

Hydrosilylierungsexperiment 3:

Substrate: DPE, PhSiH_3
 Katalysator: DMATK **11**
 Katalysatorbeladung: 5 mol%
 Lösungsmittel: THF
 Reaktionstemperatur: 20 °C
 Reaktionsdauer: <0.1 h
 Umsatz: > 98 %

Hydrosilylierungsexperiment 4:

Substrate: DPE, PhSiH_3
 Katalysator: DMAT_2Ca **5**
 Katalysatorbeladung: 2.5 mol%
 Lösungsmittel: THF
 Reaktionstemperatur: 50 °C
 Reaktionsdauer: 3 h
 Umsatz: > 98 %

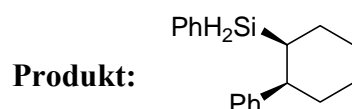
Hydrosilylierungsexperiment 5:

Substrate: DPE, PhSiH_3
 Katalysator: DMAT_2Sr **11**

Katalysatorbeladung: 2.5 mol%
 Lösungsmittel: THF
 Reaktionstemperatur: 50 °C
 Reaktionsdauer: 2 h
 Umsatz: > 98 %

Charakterisierung:

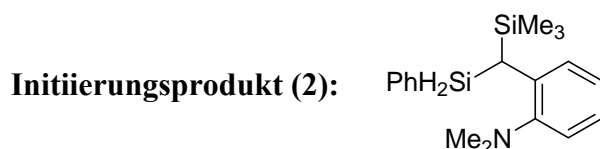
^1H NMR (300 MHz, Benzol- d_6 , 20 °C): δ = 1.61 (dt, $^3J(\text{H,H})$ = 3.6 und 8.1 Hz, 2H; CH_2), 4.05 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 1H; CH), 4.33 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 3.6 Hz, 2H; SiH_2), 6.98-7.15 (m, 13H, arom), 7.35 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, 2H, arom); ^{13}C NMR (75 MHz, Benzol- d_6 , 20 °C): δ = 18.2 (CH_2), 47.9 (CH), C_{ar} : 126.5, 127.7, 127.9, 128.4, 128.7, 129.8, 135.6, 146.3; MS (70 eV): m/z (%): 288 (10) [M^+], 210 (100) [$\text{M}^+ - \text{Ph}$], 183 (30) [$\text{M}^+ - \text{PhSiH}_2$], 167 (90) [$\text{M}^+ - \text{PhSiH}_2\text{CH}_2$]

**Hydrosilylierungsexperiment 1:**

Substrate: 1-PhenylCyclohexen, PhSiH_3
 Katalysator: DMATK **11**
 Katalysatorbeladung: 5 mol%
 Reaktionstemperatur: 50 °C
 Reaktionsdauer: 16 h
 Umsatz: > 98 %

Charakterisierung:

^1H NMR (500 MHz, Benzol- d_6 , 20 °C): δ = 1.17-1.98 (m, 9H), 2.85 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 11.7, 4.7 und 3.2 Hz, 1H; CHPh), 4.23 (m, 1H; SiH), 4.43 (m, 1H; SiH), 7.00-7.19 (m, 12H, arom); ^{13}C NMR (125 MHz, Benzol- d_6 , 20 °C): δ = c -Hexan ring: 22.7, 25.6, 27.1, 28.8, 28.9, 43.9 (CHPh), C_{ar} : 125.0, 126.3, 127.1, 127.9, 131.7, 134.3, 134.8, 144.5; MS (70 eV): m/z (%): 266 (30) [M^+], 188 (100) [$\text{M}^+ - \text{Ph}$], 107 (50) [PhSiH_2]

**Charakterisierung:**

^1H NMR (300 MHz, Benzol- d_6 , 20 °C): δ = 0.07 (s, 9H; TMS), 2.29 (s, 6H; NMe_2), 2.98 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 3.0 Hz und $^3J(\text{H,H})$ = 3.3 Hz, 1H; $\text{CH}(\text{TMS})$), 4.78 (m, 1H; SiH), 4.85 (m, 1H; SiH), 6.95-6.99 (m, 3H, arom), 7.04-7.07 (m, 3H, arom), 7.30 (m, 1H, arom), 7.46 (m, 2H, arom); ^{13}C NMR (75 MHz, Benzol- d_6 , 20 °C): δ = 0.0 (TMS), 16.3 ($\text{CH}(\text{TMS})$), 45.7 (NMe_2), C_{ar} : 121.8, 125.1, 125.8, 129.0, 129.7, 130.3, 134.5, 136.3, 138.7, 153.0; MS (70 eV): m/z (%): 313 (60) [M^+], 312 (60) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 298 (20) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 236 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$], 224 (80)

Literaturverzeichnis

- [1] Kim, B. H. ; Cho, M. S.; Woo, H. G. *Synlett* **2004**, 5, 761.
- [2] Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 876.
- [3] Marciniak, B. *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Pergamon, Oxford, **1992**, S. 3.
- [4] Sommer, L. H.; Pietrusza, E. W.; Whitmore, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 188.
- [5] Burkhard, C. A.; Krieble, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 2687.
- [6] Pietrusza, E. W.; Sommer, L. H.; Whitmore, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 484.
- [7] Barry, A. J.; DePree, L.; Gilkey, J. W.; Hook, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 2916.
- [8] (a) Chatgililoglu, C. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1229. (b) Chatgililoglu, C. *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 188. (c) Kopping, B.; Chatgililoglu, C.; Zehnder, M.; Giese, B. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3994.
- [9] Speier, J. L.; Webster, J. A.; Barnes, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 974.
- [10] Karstedt, B. D. (General Electric), US Patent 3 715 334, **1973**.
- [11] Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Warhurst, N. J. W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 438.
- [12] Chalk, A. J.; Harrod, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 16.
- [13] (a) Stein, J.; Lewis, L. N.; Gao, Y.; Scott, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3693. (b) Lewis, L. N.; Lewis, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7228.
- [14] (a) Lu, P. F.; Brard, L.; Li, Y.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7157. (b) Schumann, H.; Keitsch, M.; Demtschuk, R. J.; Molander, G. A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 582, 70. (c) Gountchev, T. I.; Tilley, T. D. *Organometallics* **1999**, 18, 5661. (d) Voskoboynikov, A. Z.; Shestakova, A. K.; Beletskaya, I. P. *Organometallics* **2001**, 20, 2794. (e) Trifonov, A. A.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Organometallics* **2001**, 20, 4869. (f) Tardif, O.; Nishiura, M.; Hou, Z. *Tetrahedron* **2003**, 59, 10525. (g) Horino, Y.; Livinghouse, T. *Organometallics* **2004**, 23, 12. (h) Rastätter, M.; Zulys, A.; Roesky, P. W. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 3606. (i) Lyubov, D. M.; Bubnov, A. M.; Fukin, G. K.; Dolgushin, F. M.; Antipin, M. Y.; Pelcé, O.; Schappacher, M.; Guillaume, S. M.; Trifonov, A. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2090.
- [15] (a) Eaborn, C.; Hitchcock, P. B.; Izod, K.; Lu, Z.-R.; Smith, J. D. *Organometallics* **1996**, 15, 4783. (b) Izod, K.; Clegg, W.; Liddle, S. T. *Organometallics* **2000**, 19, 3640. (c) Fedushkin, I. L.; Petrovskaya, T. V.; Bochkarev, M. N.; Dechert, S.; Schumann, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 2474. (d) Weber, F.; Sitzmann, H.; Schultz, M.; Sofield, C. D.; Andersen, R. A. *Organometallics* **2002**, 21, 3139. (e) Harder, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2714. (f) Ruspice, C.; Spielmann, J.; Harder, S. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5320.
- [16] Kobayashi, M.; Itoh, M. *Chem. Lett.* **1996**, 1013.
- [17] aus: *elements*, degussa Science Newsletter, **2004**, 09, S.13
- [18] (a) Harder, S.; Feil, F.; Weeber, A. *Organometallics* **2001**, 20, 1044. (b) Harder, S.; Feil, F.; Knoll, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4261.
- [19] Hsieh, H. L.; Quirk, R. P. *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*, Marcel Dekker Inc., New York, **1996**, S. 289.
- [20] Bradley, D. C.; Hursthouse, M. B.; Ibrahim, A. A.; Malik, K. M. A.; Motevalli, M.; Moseler, R.; Powell, H.; Runnacles, J. D.; Sullivan, A. C. *Polyhedron* **1990**, 9, 2959.
- [21] Harder, S.; Brettar, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 45, 3474.
- [22] Feil, F.; Harder, S. *Organometallics* **2001**, 20, 4616.
- [23] Jastrzebski, J. T. B. H.; van Koten, G.; Knaap, C. T.; Schreurs, A. M. M.; Kroon, J.; Spek, A. L. *Organometallics* **1986**, 5, 1551.

- [24] Starowieyski, K. B.; Lewinski, J.; Wozniak, R.; Lipkowski, J.; Chrost, A. *Organometallics* **2003**, 22, 2458.
- [25] Lambert, C.; Schleyer, P. von R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1129.
- [26] Riedel, E. *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2004**, S. 610.
- [27] (a) Hajdasz, D. J.; Squires, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3139. (b) Itoh, M.; Inoue, K.; Ishikawa, J.; Iwata, K.; *J. Organomet. Chem.* **2001**, 629, 1. !
- [28] Bearpark, M. J.; McGrady, G. S.; Prince, P. D.; Steed, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7737.
- [29] Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 945.
- [30] (a) Boyer, J.; Corriu, R.; Perz, R.; Reye, C. *Tetrahedron* **1981**, 37, 2165. (b) Boyer, J.; Corriu, R.; Perz, R.; Poirier, M.; Reye, C. *Synthesis* **1981**, 558. (c) Schiffers, R.; Kagan, H. B. *Synlett* **1997**, 10, 1175. (d) Chuit, C.; Corriu, R.; Reye, C.; Young, C. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1371.
- [31] LaPointe, A. M.; Rix, F. C.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 906, und darin zitierte Literatur.
- [32] (a) Brefort, J. L.; Corriu, R.; Guérin, C.; Henner, B. J. L. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 370, 9. (b) Becker, B.; Corriu, R.; Guérin, C.; Henner, B. J. L.; Wang, Q.; *J. Organomet. Chem.* **1989**, 359, C33. (c) Becker, B.; Corriu, R.; Guérin, C.; Henner, B. J. L. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 369, 147. (d) Corriu, R. J. P.; Guérin, C. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 168.
- [33] Hou, Z.; Zhang, Y.; Nishiura, M.; Wakatsuki, Y. *Organometallics* **2003**, 22, 129.
- [34] Woo, H. G.; Walzer, J. F.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7047.

3. Kapitel

Synthese von heteroleptischen chiralen Organocalcium-Komplexen für die enantioselektive Katalyse

Einführung

3.1 Enantioselektive Calcium Katalyse

In der Calcium katalysierten Polymerisation von Styrol können Syndioselektivitäten von bis zu 94 % in *r*-diaden erreicht werden.^[1] Das bedeutet eine beachtliche Stereoselektivität in dem Kettenenden kontrollierten Insertionsschritt mit einem *ee* von circa 87 % (Abb. 3. 1).

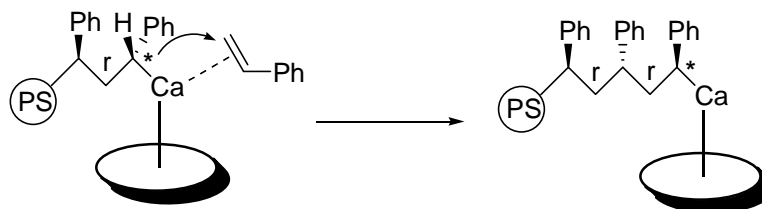
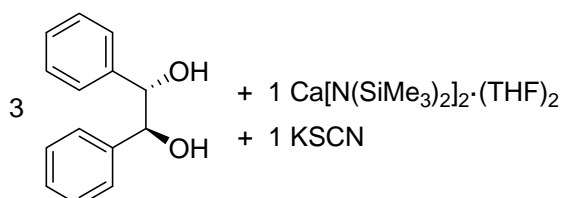


Abb. 3. 1: Stereoselektiver Schritt der Styrolpolymerisation

Es gibt einige Arbeiten in denen Mischungen von Calciumverbindungen mit chiralen bidentaten Diolen und zusätzlichen Kaliumverbindungen als Katalysatoren in Michael Additionen und asymmetrischen Aldolreaktionen eingesetzt werden (Abb. 3. 2).^[2]

a)



b)

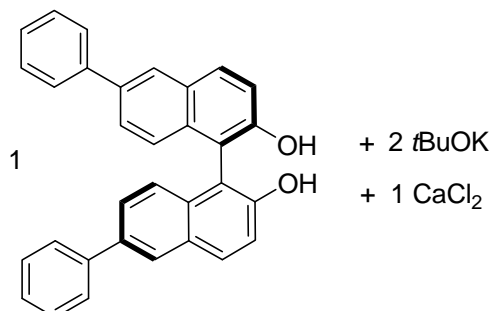


Abb. 3. 2: Zwei chirale Calcium basierte Katalysatorsysteme

Katalysator **a)** wurde in der asymmetrischen Aldolreaktion von Ketonen und Aldehyden eingesetzt und erreichte Enantiomerenüberschüsse mit einem *ee*-Wert von bis zu 90 %.^[2e] Für Katalysator **b)** wurden asymmetrische Michael Additionen mit einem *ee* von bis zu 88 % gezeigt.^[2a] Alle diese Arbeiten, bei denen ein chiraler Ligand mit einer Calciumverbindung gemischt wird, haben gemeinsam, dass die Zusammensetzung, Struktur und Funktionsweise des Katalysators völlig unklar ist.

Besonders beachtenswerte Arbeiten auf diesem Gebiet wurden vor kurzem von Kobayashi *et al.* vorgestellt (Abb. 3. 3).^[3]

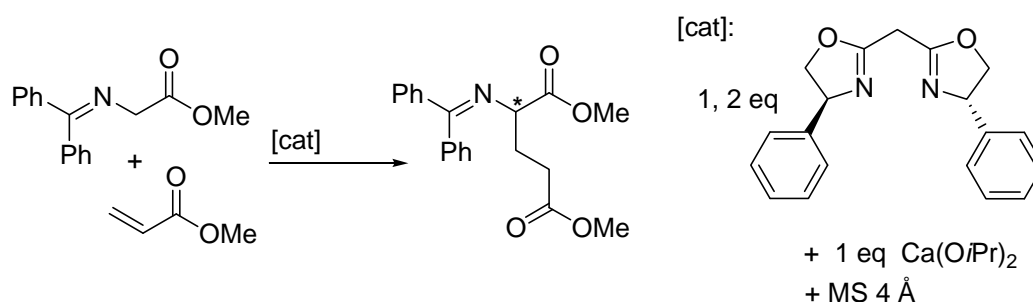


Abb. 3. 3: Asymmetrische Calcium katalysierte Umsetzung

Mit dem gezeigten Katalysatorsystem können *ee*-Werte von bis zu 94 % erreicht werden. Es wurde vermutet, dass der Ligand in monodeprotonierter Form vorliegt. Als Beweis wurde ein nicht deprotonierbarer BOX-Ligand benutzt, bei welchem dann die *ee*-Werte tatsächlich deutlich schlechter wurden. Bei diesem System kann man noch am ehesten von einem wohl definierten Katalysator sprechen. Diese Arbeiten wurden publiziert als die Hauptarbeiten zu diesem vorliegenden Kapitel bereits abgeschlossen und zur Publikation eingereicht waren.

Enantioselektive Katalyse mit Calcium ist also prinzipiell möglich. Daher wäre es von außerordentlichem Interesse einen wohl definierten chiralen, enantiomerenreinen Calciumkatalysator darzustellen. Er sollte schematisch wie folgt aussehen (Abb. 3. 4):

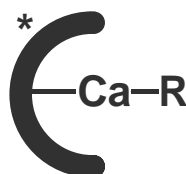


Abb. 3. 4: Schema eines heteroleptischen chiralen Calciumkatalysators

Natürlich müsste die Zielverbindung einen reaktiven Rest R besitzen, der verantwortlich ist für die katalytische Reaktion, sowie einen passiven chiralen Liganden, der verantwortlich für die asymmetrische Induktion ist und am Metall verbleiben sollte. Der chirale

enantiomerenreine Ligand muss fest an das Calcium gebunden sein, also am besten monoanionisch. Zudem sollte der Ligand sterisch anspruchsvoll genug sein um die Verlagerung des Schlenk-Gleichgewichtes auf die homoleptische Seite zu verhindern. Dennoch muss er eine Hälfte der Koordinationssphäre des Metalls frei lassen, damit Substraten genügend Platz für Koordination und Aktivierung bleibt. Um gute Enantioselektivität zu erreichen, sollte der Ligand so gebunden sein, dass der Angriff an das Calciumatom nur selektiv von einer Seite geschehen kann. Eine gute Möglichkeit das zu erreichen ist die Benutzung eines C_2 -symmetrischen Liganden. Außerdem muss er gegenüber möglichen, während der Katalyse auftretenden hochreaktiven Intermediaten wie beispielsweise ein Calciumhydrid in der Hydrosilylierung inert sein.

Eine Ligandklasse die gute Voraussetzungen hat diese Anforderungen zu erfüllen, sind die auch von Kobayashi benutzten Bis(oxazolin)Liganden (BOX-Liganden) (Abb. 3. 5).

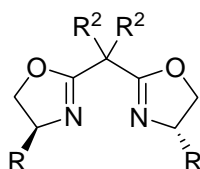


Abb. 3. 5: BOX-Ligand

Interessanterweise erschienen im Jahr 1991 in der gleichen Ausgabe des „*Journal of the American Chemical Society*“ Arbeiten von Evans *et al.* und von Corey *et al.* die jeweils eine völlig neue chirale C_2 -symmetrische Ligandenklasse einführten: die BOX-Liganden.^[4] Diese beiden Artikel sind zwar nicht die ersten Publikationen die Bis(oxazolin) Systeme als Liganden benutzen, es gibt beispielsweise (BOX)Kupfer-Komplexe aus dem Jahre 1990, aber sie haben diese Ligandklasse bekannt gemacht.^[5] BOX-Liganden gehören zur Gruppe der so genannten „chiralen privilegierten Liganden“.^[6] Sie können koordinativ wie auch als monoanionische Liganden benutzt werden. Im Allgemeinen koordinieren sie über die beiden Stickstoffatome bidentat an das Metall. Durch die monoanionische, bidentate Koordination sollten sie für die beschriebenen Ansprüche stark genug an das Calcium binden. Ihr sterischer Anspruch sollte in etwa mit den formulierten Anforderungen übereinstimmen und darüber hinaus besitzen sie C_2 -Symmetrie. Des Weiteren sind BOX-Liganden synthetisch relativ einfach zugänglich und können dadurch leicht individuellen Bedürfnissen angepasst werden.^[7] Mittlerweile sind einige BOX-Liganden sogar kommerziell erhältlich. Was BOX-Liganden weiterhin viel versprechend für mögliche Calcium-Komplexe macht, ist die Existenz von *in situ* generierten (BOX)Magnesium-Komplexen,^[8] sowie ihre Verbreitung in der enantioselektiven Lanthanoidbasierten Katalyse.^[9]

Eine weitere Ligandklasse, die die gestellten Anforderungen in Bezug auf Bindungsstärke und sterischen Anspruch weitestgehend erfüllt, sind β -Diketiminat-Liganden (nacnac-Liganden) (Abb. 3. 6).^[10]

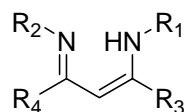


Abb. 3. 6: nacnac-Liganden

Die Bindung des nacnac-Liganden an das Metall, ist wie die Bindung der BOX-Liganden: N,N-bidentat, chelatisierend und die einfach negative Ladung wird über die beiden Stickstoffatome delokalisiert. Der Vorteil dieser Ligandklasse ist, dass sie für die Calciumchemie bereits wohl etabliert ist. So ist beispielsweise der von Chisholm *et al.* synthetisierte heteroleptische (DIPP₂-nacnac)CaN(SiMe₃)₂·(THF) Komplex^[11] bereits als heteroleptischer Calciumkatalysator für einige Katalysen eingeführt worden (Abb. 3. 7).^[11,12]

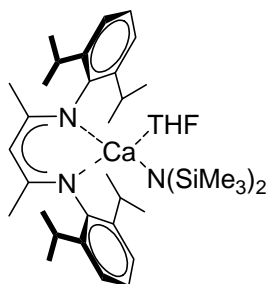


Abb. 3. 7: Heteroleptischer Calciumkatalysator mit einem nacnac-Ligand

Der eindeutige Nachteil dieser Ligandklasse besteht darin, dass es bis dato praktisch keine klassischen chiralen nacnac-Liganden gibt.^[13] Daher ist auch über deren Verhalten in der enantioselektiven Katalyse bisher nichts bekannt.

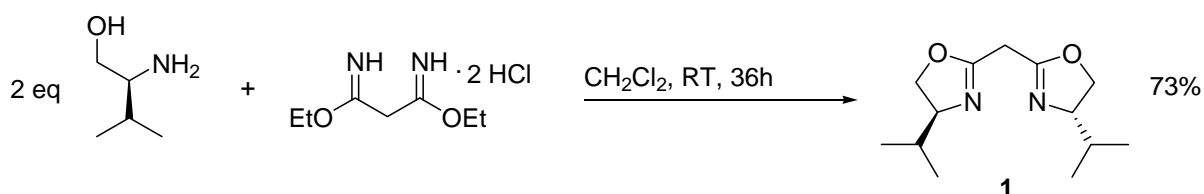
Resultate und Diskussion

3.2 Chirale Bis(oxazolin)-Liganden

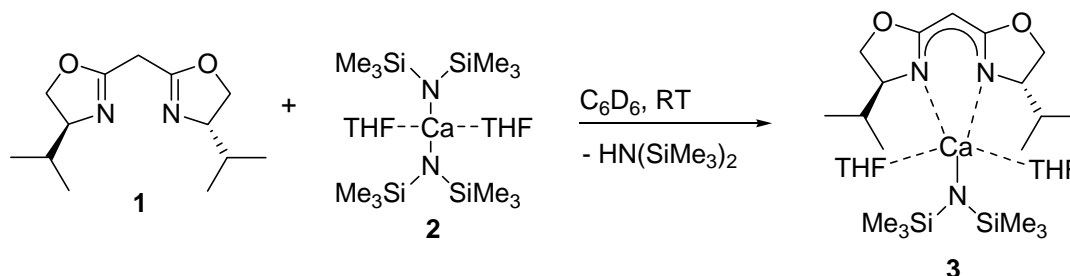
3.2.1 Umsetzungen von chiralen Bis(oxazolin)-Liganden mit $M[N(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}$)

Umsetzungen mit *i*Pr-BOXH

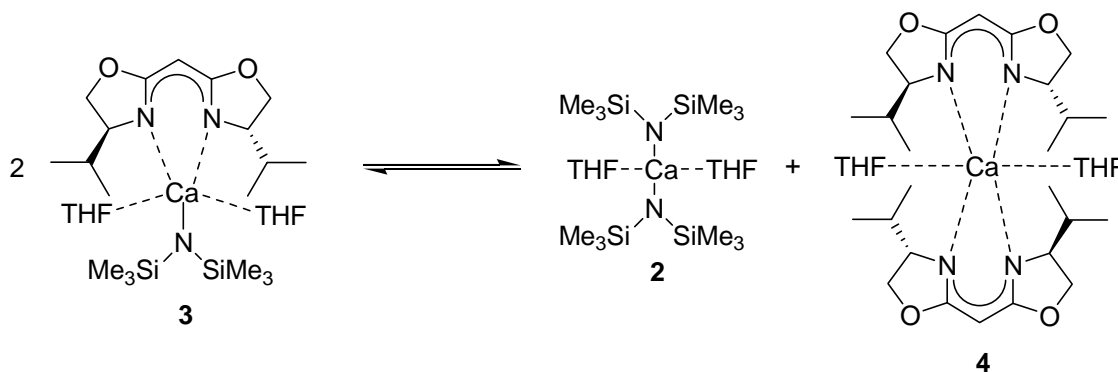
Durch Kondensation von L-Valinol und Diethylmalonimidat Dihydrochlorid konnte der Bis(oxazolin) Ligand **1** (*i*Pr-BOXH) nach einer modifizierten Vorschrift von Denmark *et al.* synthetisiert werden^[14] und nach anschließender „bulb-to-bulb“ Destillation konnte der Ligand **1** als farbloser Feststoff in 73 % Ausbeute erhalten werden.



Der Ligand **1** wurde in Benzol- d_6 gelöst und mit äquimolarer Menge an $\text{Ca}[N(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ **2**^[15] versetzt.



Die Umsetzung von **1** verläuft sehr schnell und ist nach < 0,1 Stunden bereits vollständig. Allerdings wurde in NMR-spektroskopischen Untersuchungen beobachtet, dass der heteroleptische Komplex **3** im Schlenk-Gleichgewicht mit den beiden homoleptischen Komplexen **2** und **4** vorliegt.



Eine Quantifizierung der Lage des Gleichgewichtes durch die Gleichgewichtskonstante K ist nicht möglich, da die homoleptische Verbindung **4** sehr schlecht löslich ist und sofort als (*i*Pr-

$\text{BOX})_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})_2$ in Form farbloser kubischer Kristalle auszukristallisieren beginnt. Von den erhaltenen Kristallen konnte eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden (Abb. 3. 8).

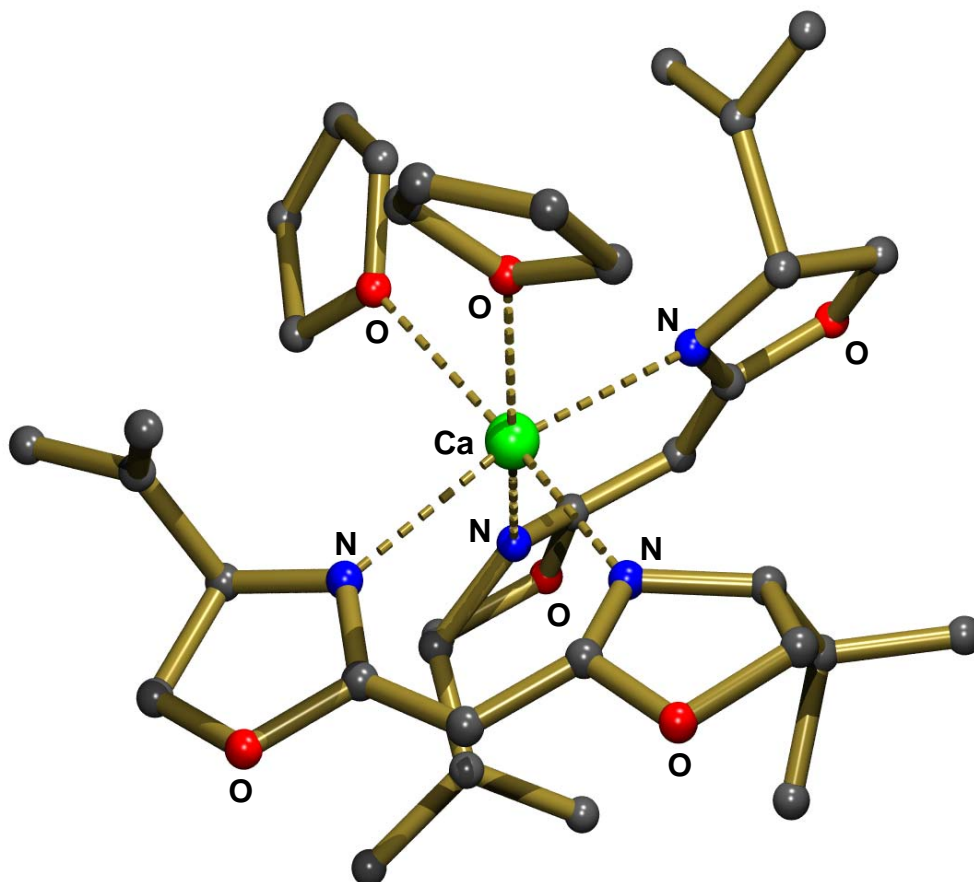
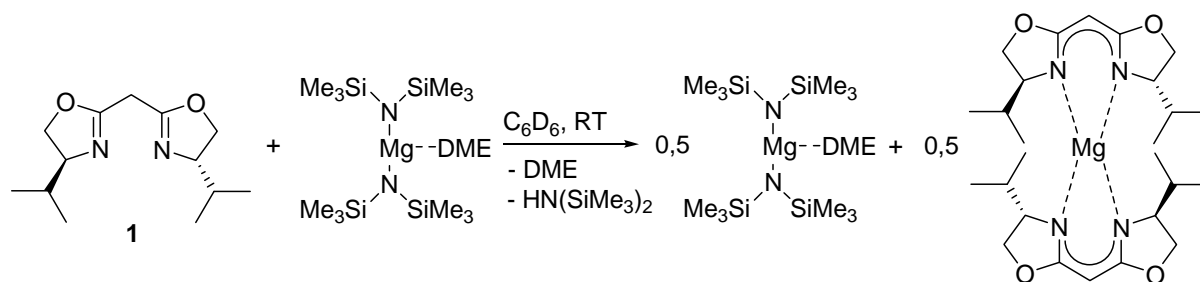


Abb. 3. 8: Kristallstruktur von **4**, die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt

Da die Kristalle verzwillingt waren, und deshalb die Kristallstrukturdaten nur mit mangelhafter Qualität gelöst werden konnten, können nur qualitative Aussagen über die Struktur getroffen werden. Das Calcium Atom ist von den beiden Stickstoff Atomen der *i*Pr-BOX-Liganden und den zwei Sauerstoff Atomen der THF Moleküle sechsfach koordiniert. Die vier Stickstoff Atome der bidentaten Liganden **4** und die zwei Sauerstoff Atome der beiden THF Liganden spannen einen fast perfekten Oktaeder auf. Die beiden THF Moleküle sind *cis* angeordnet. Die Oxazolin-Ringe der *i*Pr-BOX-Liganden sind nicht mehr planar, sondern leicht gekippt gegeneinander.

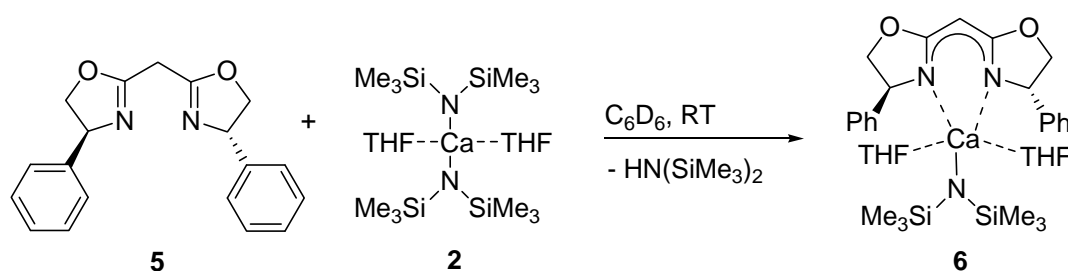
Umsetzung des Liganden **1** mit äquimolarer Menge an $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\cdot(\text{DME})^{[15,16]}$ in Benzol- d_6 verläuft ebenfalls zügig und sauber. Die Reaktion ist bereits nach $< 0,1$ Stunden vollständig. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass hierbei, im Gegensatz zu Calcium, das Schlenk-Gleichgewicht vollständig auf der homoleptischen Seite liegt.



Die Möglichkeit der Bildung eines homoleptischen $(i\text{Pr-BOX})_2\text{Mg}$ Komplexes ist kürzlich durch Hoffmann *et al.* gezeigt worden.^[8b] Bei der *in situ* Darstellung eines $(i\text{Pr-BOX})\text{Mg}i\text{Pr}$ Komplexes wurde die Einstellung eines Schlenk-Gleichgewichtes beobachtet. Allerdings betrug das Verhältnis heteroleptischer Komplex zu den beiden homoleptischen Komplexen 2/1/1. Da der $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ Ligand sterisch deutlich anspruchsvoller als der $-i\text{Pr}$ Ligand ist, sollte aus sterischen Gründen das Schlenk-Gleichgewicht weiter auf der heteroleptischen Seite liegen, tatsächlich liegt es aber vollständig auf der homoleptischen Seite.

Umsetzungen mit Ph-BOXH

Um die Einstellung eines Schlenk-Gleichgewichtes, beziehungsweise die Bildung eines homoleptischen BOX_2Ca Komplexes zu verhindern, ist ein logischer Schritt, den sterischen Anspruch des BOX-Liganden zu erhöhen. Dadurch soll die Koordinationssphäre des Zentralatoms sterisch so weit gesättigt werden, dass nicht mehr ausreichend Raum für die Koordination eines zweiten BOX-Liganden zur Verfügung steht. Eine deutliche Erhöhung des sterischen Anspruches gegenüber dem $i\text{Pr-BOX}$ -Liganden **1**, bedeutet der Einsatz des kommerziell erhältlichen (*S*)-Ph-BOX-Liganden **5**.



Die Deprotonierung des Ph-BOX-Liganden **5** mit einem äquivalent $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ **2** war bei Raumtemperatur nach 30 Minuten vollständig. Einengen und Abkühlen der Reaktionsmischung auf 7°C führt zur Bildung des gewünschten Produktes **6** als leicht gelbe Kristalle von $(\text{Ph-BOX})\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$. Von den erhaltenen Kristallen konnte eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden (Abb. 3. 9 und Abb. 3. 10).

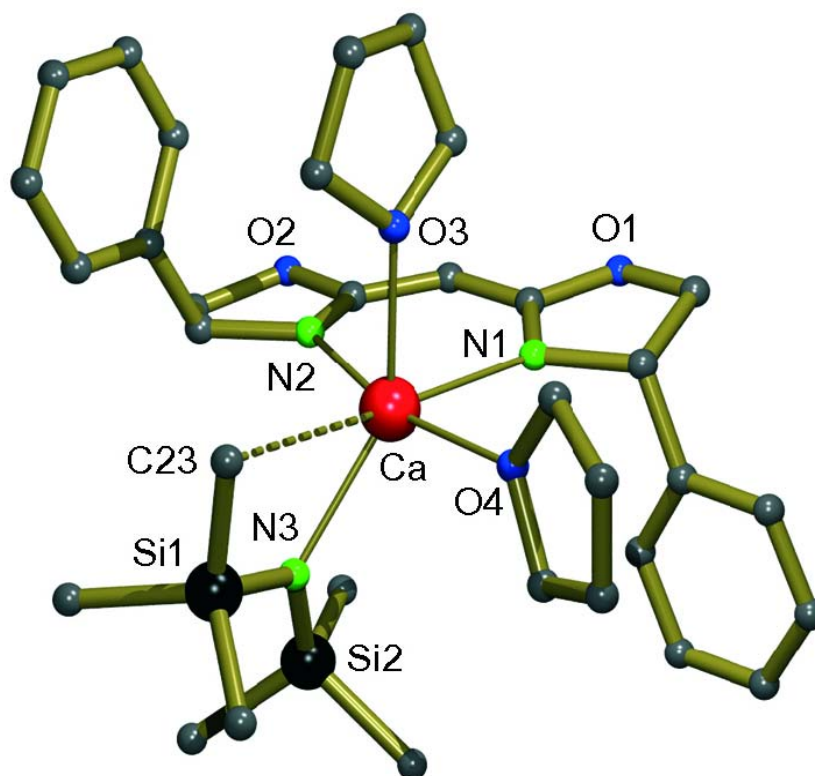


Abb. 3. 9: Kristallstruktur von **6**, die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Ca-N1 2,404(2); Ca-O3 2,410(2); Ca-N2 2,381(2); Ca-O4 2,417(2); Ca-N3 2,348(2); Ca...C23 3,191(4); Bindungswinkel (°): N1-Ca-N2 78,84(7); N2-Ca-O4 88,15(7); N1-Ca-N3 131,00(7); N3-Ca-O3 88,70(7); N2-Ca-N3 96,97(7); N3-Ca-O4 88,96(7); N1-Ca-O3 88,15(7); C23...Ca-N1 163,73(9); N1-Ca-O4 88,70(7); C23...Ca-N2 113,42(9); N2-Ca-O3 88,96(7); C23...Ca-O3 81,65(8); C23...Ca-O4 77,94(8)

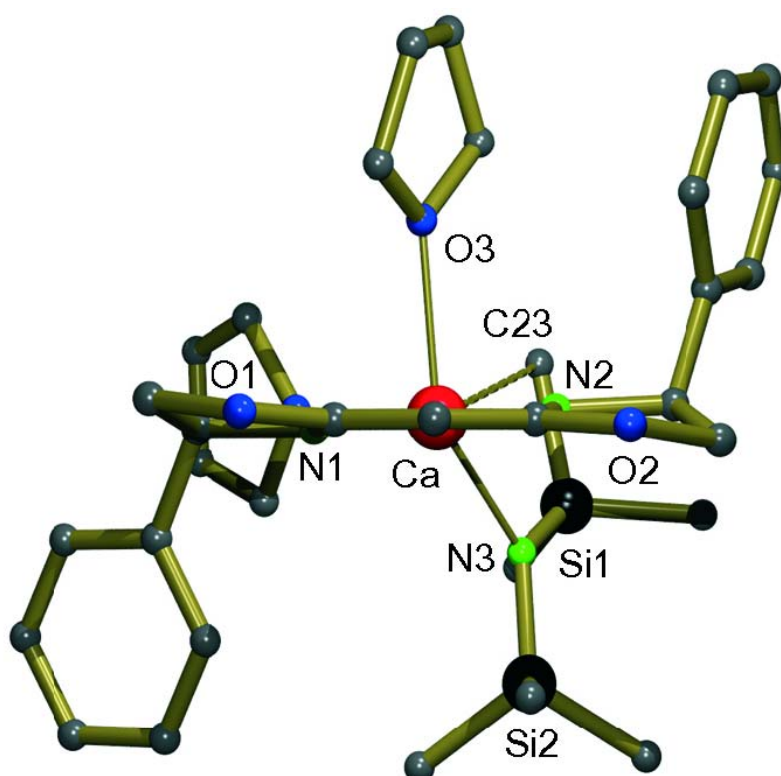
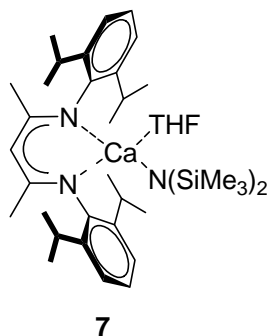


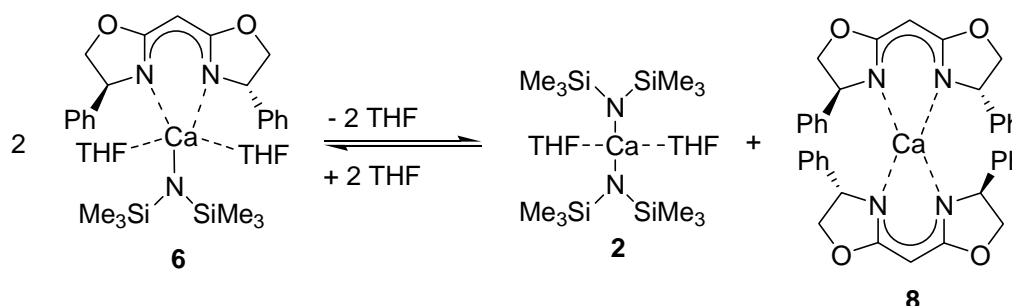
Abb. 3. 10: Kristallstruktur von **6**, der Blickwinkel ist ungefähr entlang der C_2 Achse des Ph-BOX-Liganden

Der BOX-Ligand chelatisiert das Calcium Atom über die Stickstoff Atome und behält so annähernd seine C_2 -Symmetrie bei (Abb. 3. 10). Die Oxazolin-Ringe sind leicht gekippt gegeneinander: der Öffnungswinkel zwischen den „Kleinste-Quadrate-Ebenen“ (least-squares planes) durch beide Ringe beträgt $13,4(2)^\circ$. Die $\text{Ca-N}(\text{SiMe}_3)_2$ Bindung mit $2,348(2) \text{ \AA}$ ist deutlich länger als die terminale $\text{Ca-N}(\text{SiMe}_3)_2$ Bindung von $2,275(7) \text{ \AA}$ in $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Ca}]_2$.^[15b] Der kurze $\text{Ca}\cdots\text{C23}$ Abstand von nur $3,191(4) \text{ \AA}$ (Summe der van-der-Waals Radi von Ca und C beträgt $3,49 \text{ \AA}$) und die korrespondierenden $\text{H}\cdots\text{Ca}$ Abstände von $3,03(4)$ und $3,06(4) \text{ \AA}$ zeigen eine zusätzliche agostische $\text{Si-Me}\cdots\text{Ca}^{2+}$ Wechselwirkung an. Diese agostischen Wechselwirkungen sind auch der Grund für das Herauskippen des Amid-Liganden bezogen auf die Ca-N3 Achse: Der Ca-N3-Si1 Winkel von $112,4(1)^\circ$ ist signifikant kleiner als der $121,3(1)^\circ$ große Ca-N3-Si2 Winkel. Außerdem ist der N3-Si1-C23 Winkel von $108,4(1)^\circ$ gegenüber dem idealen Tetraederwinkel von $109,47^\circ$ leicht kleiner. Konsequenterweise sind andere N-Si-C Winkel des Komplexes aufgeweitet ($111,9(2)^\circ$ - $115,1(1)^\circ$). Die Koordinationssphäre des Calcium Atoms wird durch zwei THF-Liganden aufgefüllt. Daraus ergibt sich ein interessanter Vergleich mit dem achiralen heteroleptischen Calcium Amid Komplex **7**.^[11]



Der $\text{CH}\{(\text{CMe})(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N})\}_2$ Ligand (= DIPP₂nacnac) in diesem Komplex koordiniert ebenfalls bidentat über die Stickstoffatome mit Ca-N -Bindungslängen von $2,352(1)$ und $2,370(1) \text{ \AA}$, was leicht kürzer ist als die Ca-N Bindungslängen in **6** ($2,404(2)$ und $2,381(2) \text{ \AA}$). Auch die $\text{Ca-N}(\text{SiMe}_3)_2$ Bindung ist mit $2,313 \text{ \AA}$ in **7** leicht kürzer als die entsprechende Bindung in **6** ($2,348(2) \text{ \AA}$). Eine entsprechende agostische Wechselwirkung mit parallelen Auswirkungen auf die Molekülstruktur wurde ebenso in **7** wie in **6** gefunden. Der größere räumliche Anspruch des DIPPnacnac-Liganden erlaubt in **7** allerdings nur die Koordination eines THF Moleküls. Daraus kann man schließen, dass der sterische Anspruch des DIPPnacnac-Liganden gleichzusetzen ist mit dem eines (*S*)-Ph-BOX-Liganden und einem THF Liganden.

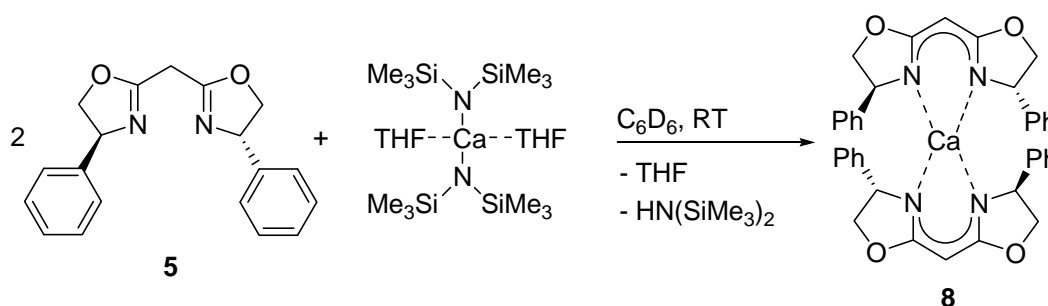
Löst man die erhaltenen Kristalle von $(\text{Ph-BOX})\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\cdot(\text{THF})_2$ **6** erneut in Benzol- d_6 , so zeigen NMR-Spektroskopische Untersuchungen eindeutig, dass auch bei diesem heteroleptischen Komplex Ligandenaustausch stattfindet.



Das ^1H -NMR Spektrum zeigt, dass **6** im Schlenk-Gleichgewicht mit den homoleptischen Komplexen $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\cdot(\text{THF})_2$ **2** und $(\text{Ph-BOX})_2\text{Ca}$ **8** steht. Das Verhältnis **6/2/8** beträgt 4,2/1/1. Die $\alpha\text{-CH}_2$ Protonen der THF Liganden in **6** sind diastereotop und zeigen im ^1H -NMR Spektrum getrennte Signale, während die vom Zentrum weiter entfernten $\beta\text{-CH}_2$ Protonen nur eine einzige Resonanz im Spektrum zeigen. Dieses zeigt, dass der Ph-BOX-Ligand und beide THF Liganden auch in Lösung an das Ca^{2+} gebunden sind, beziehungsweise nur ein relativ langsamer THF-Austausch stattfindet.

Durch die zusätzliche Zugabe von 0,2 Äquivalenten (*S*)-Ph-BOX-Ligand **5** kann das Schlenk-Geichgewicht auf die Seite des heteroleptischen Komplexes verschoben werden. Bei *in situ* Reaktion von 1,2 Äquivalenten (*S*)-Ph-BOX-Ligand **5** mit 1 Äquivalent $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\cdot(\text{THF})_2$ **2** sind im ^1H -NMR Spektrum neben **6** und **8** nur noch Spuren von **2** zu finden. Zwar steigt auch der Anteil an homoleptischen $(\text{Ph-BOX})_2\text{Ca}$ **8**, dieses sollte bei möglichen katalytischen Anwendungen allerdings katalytisch inaktiv sein und daher keine Rolle spielen.

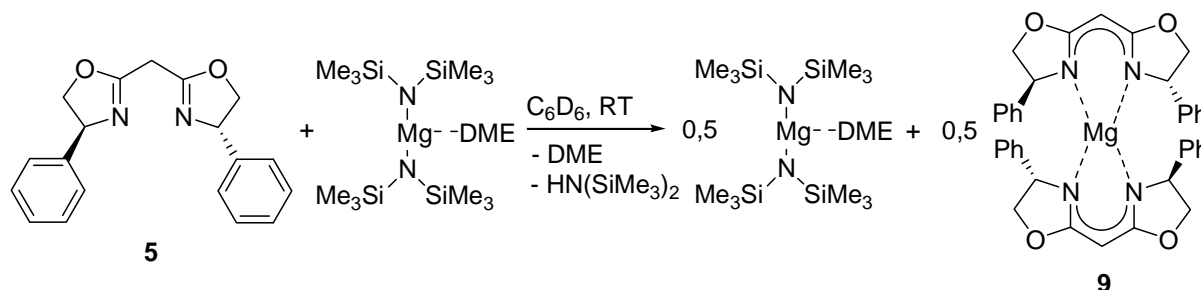
$(\text{Ph-BOX})_2\text{Ca}$ **8** wurde gezielt durch die Umsetzung von 2 Äquivalenten (*S*)-Ph-BOX-Ligand **5** mit einem Äquivalent $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\cdot(\text{THF})_2$ **2** synthetisiert.



Die Deprotonierung von 2 Äquivalenten des Ph-BOX-Liganden **5** mit einem Äquivalent $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\cdot(\text{THF})_2$ **2** verlief sauber, zügig und vollständig. Einengen und Abkühlen der Reaktionsmischung auf 7°C führt zur Bildung des gewünschten Produktes **8** als farblose

Kristalle von $(\text{Ph-BOX})_2\text{Ca}$. Erneutes Lösen der Kristalle in Benzol- d_6 zeigt, dass bei dem homoleptischen Komplex **8** kein THF koordiniert ist. Dieses ist ein eindeutiges Zeichen für den größeren sterischen Anspruch des Ph-BOX-Liganden gegenüber dem *i*Pr-BOX-Liganden, als auch gegenüber dem $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ Liganden. Der homoleptische Komplex $(i\text{Pr-BOX})_2\text{Ca} \cdot (\text{THF})_2$ **4**, als auch der heteroleptische Komplex $(\text{Ph-BOX})\text{Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2) \cdot (\text{THF})_2$ **6** haben jeweils noch zwei zusätzlich koordinierende THF Liganden um die Koordinationssphäre des Calcium Atoms zu sättigen, während bei dem $(\text{Ph-BOX})_2\text{Ca}$ Komplex **8** die Koordinationssphäre auch ohne zusätzliche THF Moleküle räumlich gesättigt ist.

Der (*S*)-Ph-BOX-Ligand wurde ebenfalls mit äquimolarer Menge an $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{DME})$ umgesetzt.



Deprotonierung des Liganden **5** mit $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{DME})$ verläuft auch sauber, zügig und vollständig. Wie schon bei der Umsetzung des *i*Pr-BOX-Liganden mit $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{DME})$ liegt erstaunlicherweise auch bei der Umsetzung mit dem (*S*)-Ph-BOX-Liganden das Schlenk-Gleichgewicht vollständig auf der homoleptischen Seite. Aus einer Mischung von Toluol mit wenig THF konnten farblose Kristalle des Produktes $(\text{Ph-BOX})_2\text{Mg}$ **9** erhalten werden, von welchen eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden konnte (Abb. 3. 11).

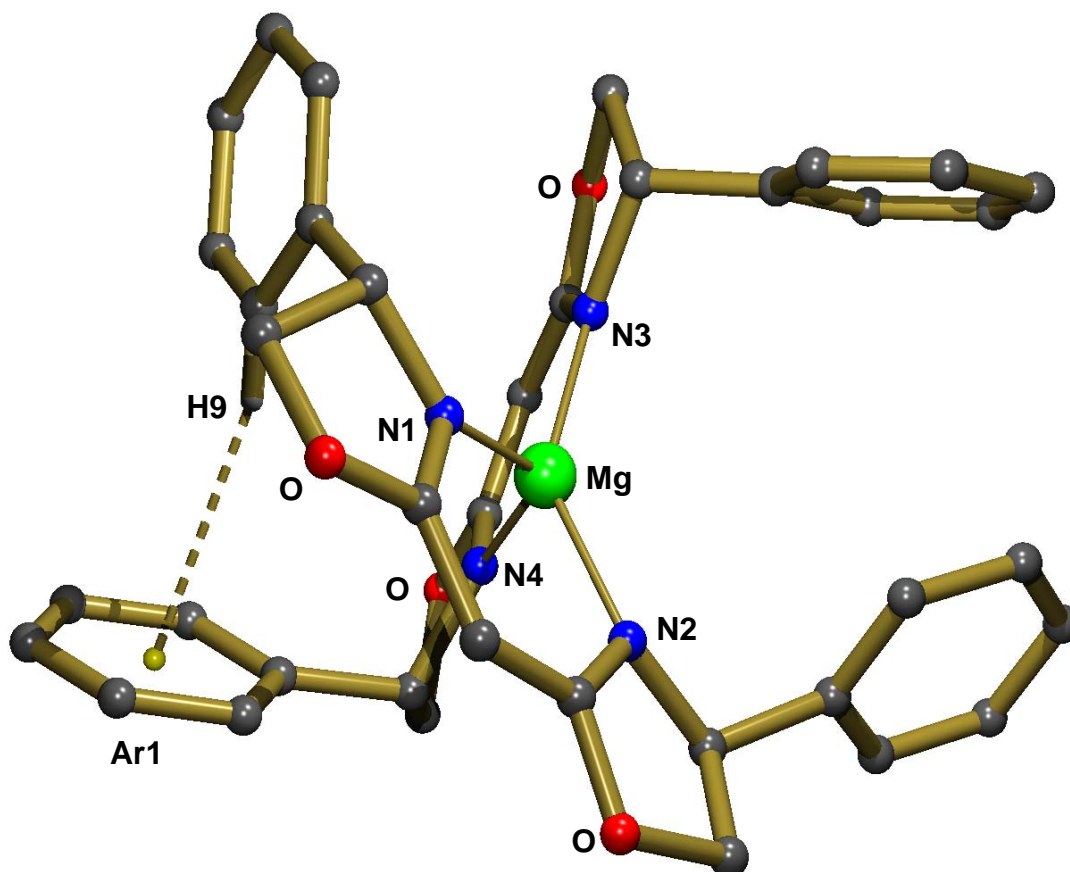


Abb. 3. 11: Kristallstruktur von **9**, die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Mg-N1 2,0470(16); Mg-N2 2,0549(14); Mg-N3 2,0340(14); Mg-N4 2,0323(13); H9-Ar1_{center} 2,842; Bindungswinkel (°): N1-Mg-N2 91,14(6); N1-Mg-N3 109,61(6); N1-Mg-N4 128,75(6); N2-Mg-N3 142,02(6); N2-Mg-N4 100,60(6); N3-Mg-N4 90,86(5);

Die Kristallstruktur in Abb. 3. 11 gibt einen möglichen Grund für die Bevorzugung des homoleptischen Komplexes bei der Umsetzung des Ph-BOX-Liganden mit $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{DME})$ an. Zwischen H9 und Ar1 gibt es C-H- π Wechselwirkungen. Diese Wechselwirkungen bedeuten einen geringen Energiegewinn, welcher eine Begünstigung dieses homoleptischen Komplexes gegenüber dem heteroleptischen Komplex bedeuten kann. Wie auch schon in den Kristallstrukturen zu **4** und **6** (Abb. 3. 8 und Abb. 3. 9) ist der Ligand bidentat über die beiden Stickstoffatome an das Zentralatom gebunden. Daraus resultiert eine vierfache Koordinierung des Magnesiums. Es befinden sich, im Gegensatz zur heteroleptischen Calciumstruktur **6**, keine zusätzlichen koordinierenden Liganden mehr am Magnesium Atom. Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen der NMR-Spektroskopischen Untersuchungen des entsprechenden homoleptischen $(\text{Ph-BOX})_2\text{Ca}$ Komplexes **8** überein. Die beiden Oxazolin-Ringe der Ph-BOX-Liganden sind nicht mehr völlig coplanar und leicht verdreht gegeneinander, was auch schon für die beiden anderen (BOX)Ca Komplexe **4** und **6**

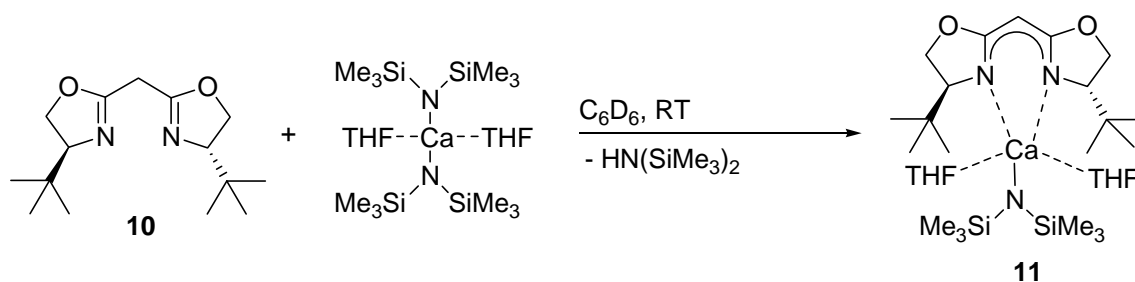
beobachtet wurde. Der Öffnungswinkel zwischen den „Kleinste-Quadrate-Ebenen“ (least-squares planes) durch beide Ringe beträgt $5,43(12)^\circ$.

Da bei Umsetzungen des Ph-BOX-Liganden **5** mit $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ als auch mit $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{DME})$ die Bildung eines homoleptischen Komplexes möglich ist, ist offensichtlich der sterische Anspruch der Phenylgruppen noch immer nicht ausreichend dies zu verhindern.

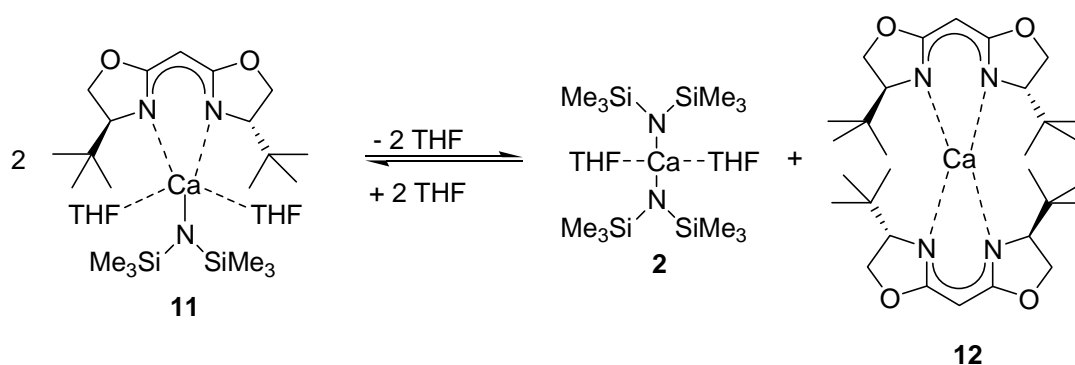
Umsetzungen mit *t*Bu-BOXH

Gegenüber dem Ph-BOX-Liganden bedeutet der Einsatz des ebenfalls kommerziell erhältlichen *t*Bu-BOX-Liganden **10** nochmals eine deutliche Steigerung des sterischen Anspruches.

Die Umsetzung des Liganden **10** mit $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ in $\text{Benzol-}d_6$ verläuft, wie bei den anderen bisher diskutierten BOX-Liganden, sauber und vollständig.



Allerdings ist auch bei ^1H -NMR-spektroskopischer Untersuchung dieser Reaktion festzustellen, dass sich ein Schlenk-Gleichgewicht des heteroleptischen Komplexes **11** mit den beiden denkbaren homoleptischen Komplexen **2** und **12** einstellt.

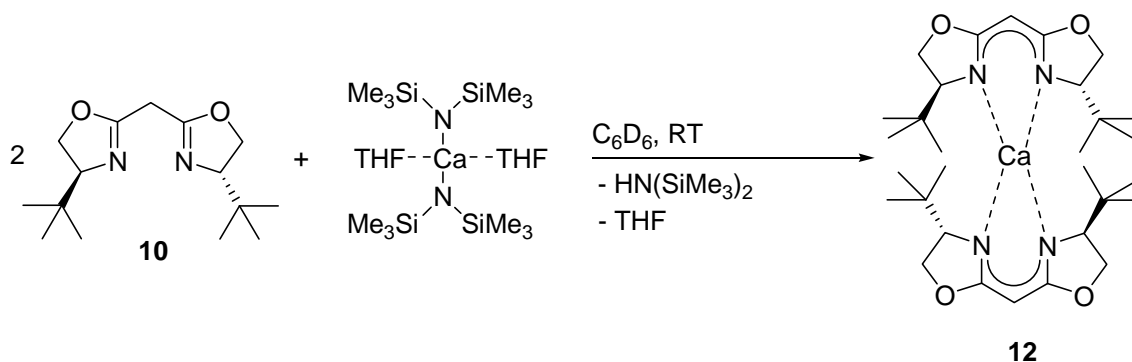


Das Verhältnis **11/2/12** liegt bei circa 2/1/1. Wie auch schon für $(\text{Ph-BOX})\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2] \cdot (\text{THF})_2$ beobachtet, zeigen die $\alpha\text{-CH}_2$ Protonen der THF Liganden im ^1H -NMR Spektrum getrennte Signale, während die vom Zentrum weiter entfernten $\beta\text{-CH}_2$ Protonen nur eine einzige Resonanz zeigen. Das Einengen der Reaktionsmischung führt zur Bildung von farblosen Kristallen, von welchen eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde. Die Kristalle waren so stark verzwillingt, dass hier kein Bild der Struktur gezeigt

werden kann, sondern nur qualitative Aussagen möglich sind. Es handelt sich bei den Kristallen um den homoleptischen Komplex **12**. Es ist des Weiteren deutlich zu erkennen, dass zwischen einer der Methylgruppen und dem Calcium Atom agostische Wechselwirkungen bestehen. Diese könnten ein Grund für die Stabilität des homoleptischen Komplexes, trotz des extremen sterischen Anspruches der *tert*Butylgruppen, sein.

Ein Wechsel des Lösemittels der Reaktion von Benzol hin zum sehr polaren THF-*d*₈ führt zu einer vollständigen Verschiebung des Schlenk-Gleichgewichtes hin zur homoleptischen Seite.

Wie auch schon für den Ph-BOX-Liganden ist es auch für den *t*Bu-BOX-Liganden **10** ohne weiteres möglich durch Umsetzung von 2 Äquivalenten des Liganden mit nur einem Äquivalent $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ gezielt den homoleptischen Komplex **12** *in situ* darzustellen.



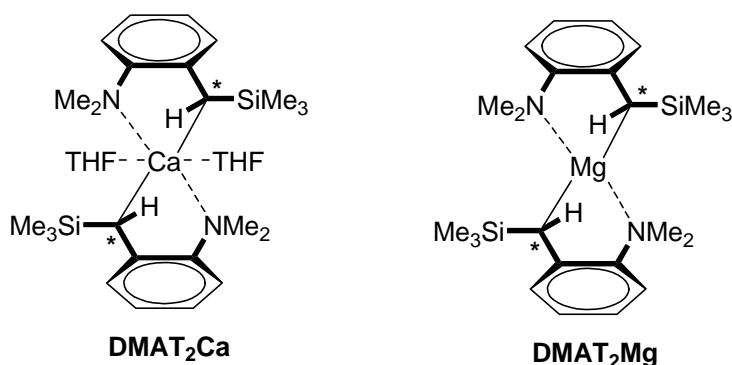
Im ¹H-NMR Spektrum liegen nun die Signale der α-CH₂ Protonen der THF Liganden nicht mehr getrennt vor. Das bedeutet, dass sie nun nicht mehr diastereotop sind und somit auch nicht mehr an das Calcium gebunden sind. Wahrscheinlich wird also beim heteroleptischen Komplex **11** die Koordinationssphäre des Calcium Atoms mit noch zusätzlich koordinierenden THF gesättigt (daher die Aufspaltung der α-CH₂ Protonen im ¹H-NMR Spektrum), wobei im homoleptischen Komplex **12** der sterische Anspruch der Liganden für zusätzlich koordinierende THF Liganden zu groß ist.

Umsetzungen des Liganden **10** mit $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{DME})$ führen zu Ergebnissen äquivalent zu denen der Umsetzungen mit $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$.

3.2.2 Umsetzungen von chiralen Bis(oxazolin)-Liganden mit DMAT_2M (M = Mg, Ca)

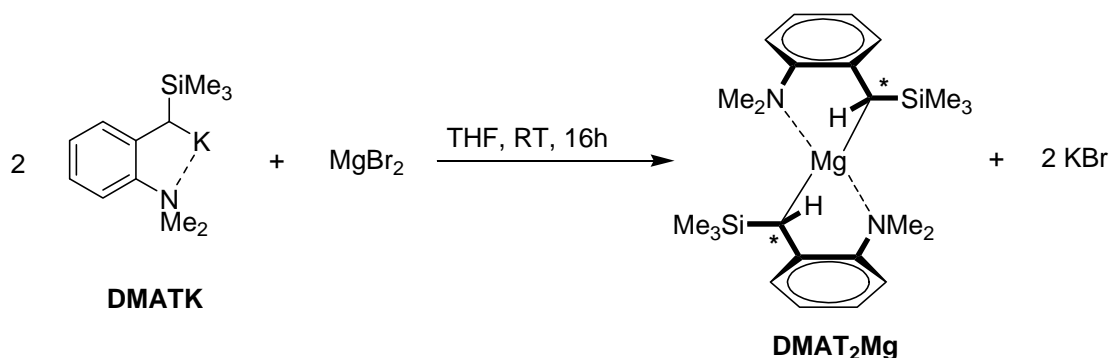
Da sich Modifikationen der Bis(oxazolin)-Liganden nicht als probates Mittel zur Stabilisierung der gewünschten heteroleptischen Komplexe herausgestellt haben, ist eine weitere Möglichkeit diese zu stabilisieren die Änderung des aktiven Restes. Ein Wechsel des

aktiven Restes von $-N(SiMe_3)_2$ hin zu einem 2-Me₂N- α -Me₃Si-benzyl Ligand (DMAT) würde wesentliche Vorteile mit sich bringen. Zum einen ist der sterische Anspruch des Liganden eindeutig größer, zum anderen ist er bidentat, was eine deutliche Stabilisierung des Komplexes mit sich bringt. Darüber hinaus wäre der benzyliche Ligand für mögliche katalytische Anwendungen wesentlich reaktiver als der $-N(SiMe_3)_2$ Ligand.



Der Bis(2-Me₂N- α -Me₃Si-benzyl)calcium·(THF)₂ ($DMAT_2Ca$) Komplex konnte nach einer Synthesevorschrift von Harder *et al.* synthetisiert werden.^[1b]

Für die Synthese des Magnesiumanalogons $DMAT_2Mg$ hat man die Vorschrift entsprechend abgewandelt. Zu einer auf $-50\text{ }^{\circ}C$ gekühlten Lösung von DMATK in THF hat man eine Lösung von $MgBr_2$ in THF gegeben. Nach anschließender Extraktion mit Benzol und umkristallisieren aus Hexan mit wenig THF konnte der gewünschte Komplex in kristalliner Form in 51 % Ausbeute erhalten werden.



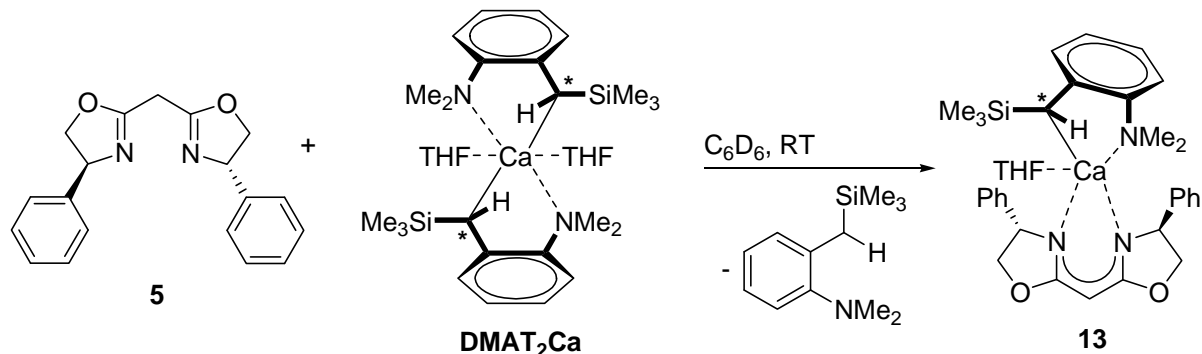
Aus Hexan mit wenig Benzol konnten für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Es zeigte sich allerdings, dass diese Kristalle verzwillingt waren und da die Kristallstrukturen des Calcium- als auch des Strontiumanalogons bekannt sind wurde auf eine weitergehende kristallographische Untersuchung verzichtet. NMR-Spektroskopische Untersuchungen zeigen die Abwesenheit koordinierender THF Liganden an, was eine Abweichung von den Calcium- und Strontiumverbindungen darstellt. Der Grund ist die kleinere Koordinationssphäre des Magnesiums im Vergleich zu den schwereren Erdalkalimetallen Calcium und Strontium.

Umsetzungen mit *i*Pr-BOXH

Sowohl für DMAT_2Ca als auch für DMAT_2Mg verlaufen die äquimolaren Umsetzungen mit dem *i*Pr-BOX-Liganden **1** in Benzol- d_6 sauber und zügig. Allerdings wird auch in beiden Fällen, wie auch schon für $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ und $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{DME})$, ein Schlenk-Gleichgewicht zwischen dem heteroleptischen und den beiden homoleptischen Komplexen beobachtet. Da der homoleptische Komplex $(i\text{Pr-BOX})_2\text{Ca} \cdot (\text{THF})_2$ schlecht löslich ist und sofort auskristallisiert, verschiebt sich das Gleichgewicht innerhalb kurzer Zeit vollständig auf die homoleptische Seite. Auch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60 °C kann diesen Effekt nicht verhindern. Bereits nach kurzer Zeit entsteht ein Niederschlag des homoleptischen $(i\text{Pr-BOX})_2\text{Ca} \cdot (\text{THF})_2$ Komplexes, was das Schlenk-Gleichgewicht vollständig auf die homoleptische Seite verlagert. Führt man die äquimolare Reaktion des *i*Pr-BOX-Liganden **1** mit DMAT_2Ca in THF- d_8 statt in Benzol durch, so liegt das Schlenk-Gleichgewicht sofort vollständig auf der homoleptischen Seite.

Umsetzungen mit Ph-BOXH

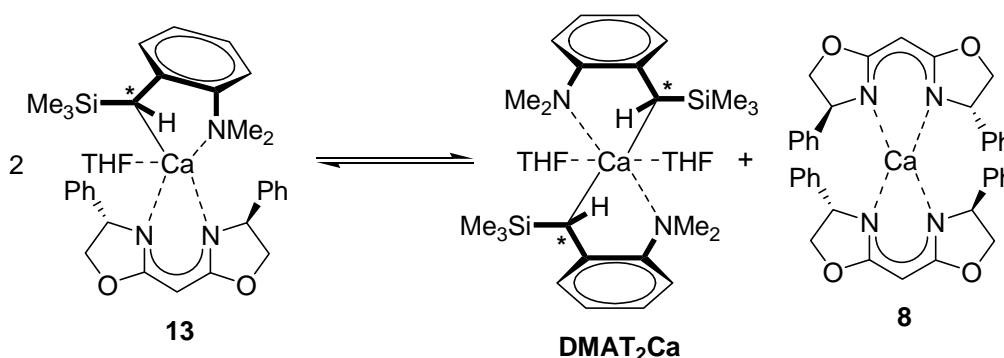
Die Deprotonierung des (*S*)-Ph-BOX-Liganden **5** mit DMAT_2Ca verläuft schnell und selektiv und führt zur sauberen Darstellung des heteroleptischen Komplex **13**.



Während der Dibenzylcalcium Komplex DMAT_2Ca in Benzol aus einem Paar im Gleichgewicht stehender Diastereomere besteht ($T_{\text{coal}} = 60\text{ °C}$, $\Delta G^\ddagger = 16,8\text{ kcal mol}^{-1}$),^[17] wurde für den heteroleptischen Komplex **13** im ^1H -NMR-Spektrum nur ein Set von Signalen gefunden. Dies bedeutet entweder einen sehr schnellen Austausch beider Diastereomere, oder dass nur ein Diastereomer vorliegt. Die Methylgruppen der Me_2N -Substituenten sind diastereotop bei 20 °C, was auf eine in der NMR Zeitskala stabile Ca-N Bindung hindeutet. Daher ist es unwahrscheinlich, dass das alleinige Set von Signalen für **13** aus einem sehr schnellem Austausch der beiden möglichen Diastereomere resultiert, denn dieses würde den Bruch der deutlich stärkeren Ca-C Bindung gefolgt von anschließender Inversion bedeuten. Viel wahrscheinlicher liegt nur ein Diastereomer vor, was die effektive Kommunikation

zwischen dem chiralen (*S*)-Ph-BOX-Liganden **5** und dem chiralen benzylichen Kohlenstoffatom zeigt.

Obwohl Komplex **13** *in situ* dargestellt werden kann und durch 2D-NMR-spektroskopische Methoden vollständig charakterisiert wurde, war die Isolierung des Komplexes aus zwei Gründen nicht möglich. Zum einen steht auch dieser Komplex im Schlenk-Gleichgewicht mit den beiden homoleptischen Komplexen DMAT_2Ca und **8**.



Das Verhältnis des heteroleptischen Komplex **13** zu den beiden homoleptischen Komplexen entspricht ungefähr einem Verhältnis von 4/1/1.

Wichtiger als das Schlenk-Gleichgewicht ist aber noch der langsame Zerfall von Komplex **13**. Die gelbliche Benzollösung des heteroleptischen Komplexes zerfällt vollständig innerhalb von 2 Tagen bei Raumtemperatur, wobei die gelbliche Farbe der Lösung einer intensiven Rotfärbung weicht. Bei 50 °C ist der Zerfall des Komplexes bereits nach 2 Stunden vollständig.

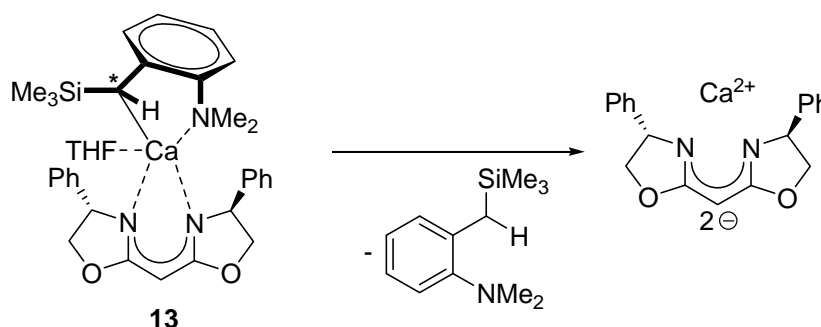


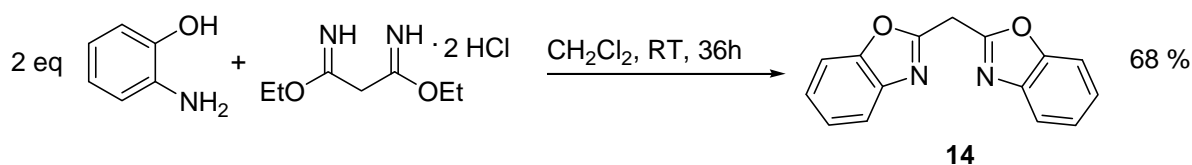
Abb. 3. 12: Wahrscheinliche Zersetzung des Komplexes **13**

Obwohl das Zerfallsprodukt aufgrund sehr breiter Banden in den NMR-Spektren bisher nicht identifiziert werden konnte, macht dennoch die vollständige Umwandlung des DMAT-Liganden in DMATH eine zweite langsamere Deprotonierung des Ph-BOX-Liganden wahrscheinlich. Eine solche Zerfallsreaktion eines heteroleptischen CaDMAT Komplexes wurde schon zuvor von Harder beobachtet^[17] und der besonders hohen Reaktivität des DMAT-Liganden zugeschrieben. Wenngleich die intensive Rotfärbung der Lösung eine

zweite Deprotonierung des Liganden in benzylicher Position nahe legt, lassen Quench-Experimente mit CD_3OD nicht diesen Schluss zu. Nachdem vollständiger Zerfall des heteroleptischen Komplexes **13** beobachtet worden war, wurde die Lösung mit zwei Äquivalenten CD_3OD gequencht. Würde der Ligand tatsächlich in benzylicher Position das zweite Mal deprotoniert werden, so würde die Information des stereogenen Kohlenstoffes verloren gehen und bei erneuter Protonierung durch das Quenchen müsste man Diastereomere beobachten können. Dieses ist allerdings nicht der Fall. Stattdessen ist nach dem Quenchen mit CD_3OD das zu erwartende CH_2 -backbone Singulett eindeutig zu klein, was auf einen zweifachen H/D-Austausch an dieser Stelle hindeutet.

Um die These der zweifachen Deprotonierung am Backbone und eben nicht an der benzylichen Position weiter zu stärken, wurde der BOX-Ligand **14** synthetisiert, welcher keine benzylichen Protonen besitzt.

Hierzu bediente man sich, wie auch schon bei der Synthese des *t*Pr-BOX-Liganden, einer Modifikation der Vorschrift für die Synthese eines *t*Bu-BOX-Liganden von Denmark *et al.*^[14] Durch Kondensation von 2-Aminophenol und Diethylmalonimidat Dihydrochlorid konnte der Bis(oxazolin) Ligand **14** synthetisiert werden. Nach anschließender Aufreinigung konnte der Ligand **14** als dunkelgrüner Feststoff in 68% Ausbeute erhalten werden.



Die Beobachtungen der Umsetzungen des Liganden **14** mit DMAT_2Ca entsprechen den bereits für den Ph-BOX-Liganden gemachten Beobachtungen. Nach einiger Zeit zerfällt der heteroleptische Komplex, die Reaktionslösung färbt sich intensiv rot und im ^1H -NMR Spektrum sind nur noch Signale für DMATH zu erkennen. Aufgrund der extremen Signalverbreiterung ist auch für diesen Liganden eine weitergehende Identifizierung des Zerfallsproduktes nicht möglich. Für diesen Liganden kann eine zweite Deprotonierung in benzylicher Position ausgeschlossen werden. Daher ist es wahrscheinlich, dass Ligand **14** als auch Ligand **5** an einer anderen Stelle ein zweites Mal deprotoniert werden. Eine zweite Deprotonierung am CH_2 -Backbone scheint gerade für Ligand **14** eine durchaus wahrscheinliche Möglichkeit, gerade in Hinblick auf kürzlich publizierte Calcium Carben Komplexe.^[18] Dies ist aber rein spekulativ.

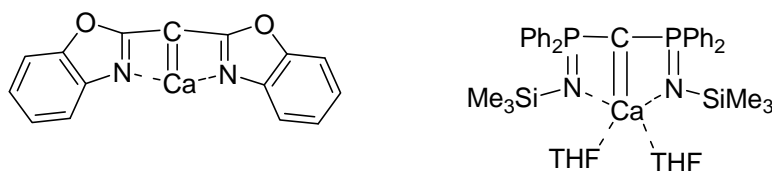
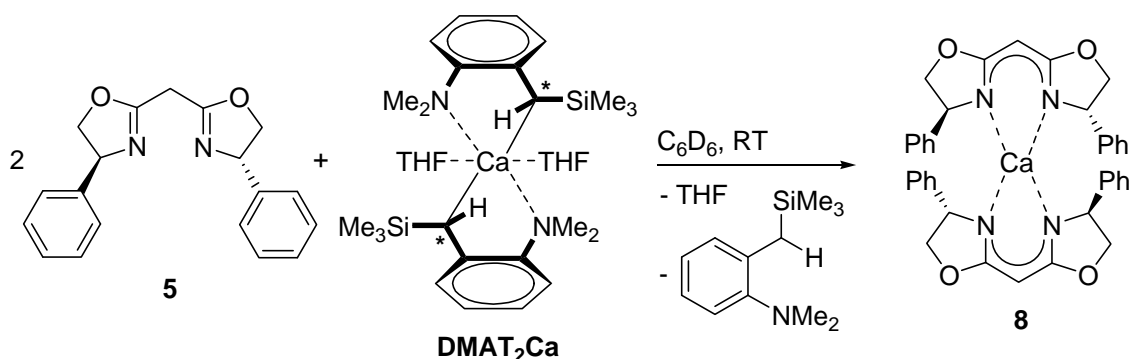


Abb. 3. 13: Denkbare Struktur eines Calciumcarbens mit Ligand **14** und Struktur des kürzlich publizierten Calciumcarbens^[18]

Auch mit DMAT_2Ca ist die gezielte Synthese des homoleptischen $(\text{Ph-BOX})_2\text{Ca}$ Komplex **8** ohne weiteres möglich.



Die Deprotonierung von 2 Äquivalenten des Ph-BOX-Liganden **5** mit einem Äquivalent DMAT_2Ca verläuft sauber, zügig und vollständig. Der gefundene homoleptische Komplex **8** entspricht dem zuvor beschriebenen mit $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ **2** synthetisierten homoleptischen Komplex.

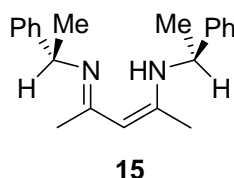
Deprotonierung des Liganden **5** mit DMAT_2Mg verläuft analog der Umsetzung des Liganden mit $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{DME})$. Die Reaktion ist schnell und ohne Nebenreaktionen, allerdings liegt das Schlenk-Gleichgewicht auch hier komplett auf der homoleptischen Seite. Mögliche Gründe hierfür wurden bereits bei der Umsetzung mit $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{DME})$ diskutiert.

3.3 Chirale β -Diketiminat(nacnac)-Liganden

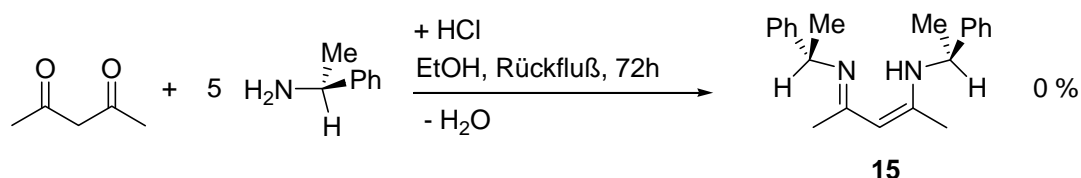
3.3.1 C_2 symmetrischer chiraler nacnac-Ligand

Ligandsynthese

Ein einfacher chiraler nacnac-Ligand ist Ligand **15**.

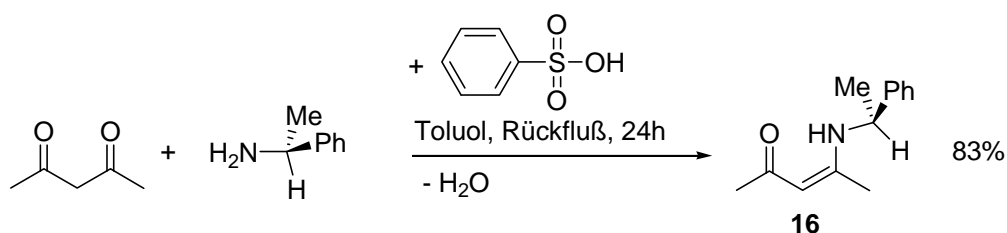


Zunächst wurde versucht Ligand **15** nach einer modifizierten Vorschrift für den DIPP₂nacnac-Liganden von Power *et al.* zu synthetisieren.^[19]



Hierzu wurde 2,4-Pentadion mit einem Überschuss von α -Methylbenzylamin in Anwesenheit von HCl in Ethanol umgesetzt. Nach 72 Stunden refluxieren und anschließender Aufarbeitung konnte das gewünschte Produkt nicht isoliert werden. Es zeigte sich, das Pentadion mit dem Amin nur zur acnac-Stufe **16** umgesetzt worden war.

Daher wurde nun zunächst die acnac-Stufe **16** gezielt synthetisiert. Für diese Synthese bediente man sich einer Vorschrift von Hong *et al.*^[20]



Hierzu setzte man das Pentadion mit äquimolarer Menge an Amin in Anwesenheit katalytischer Mengen von Benzolsulfonsäure um. Nach 24 Stunden refluxieren in Toluol und anschließender Aufarbeitung konnte das gewünschte Produkt **16** in 83 % Ausbeute erhalten werden. Versuche Produkt **16** erneut mit äquimolarer Menge an α -Methylbenzylamin in Gegenwart von Benzolsulfonsäure umzusetzen um so zum gewünschten nacnac-Liganden **15** zu gelangen, misslingen. Die Reaktionsverläufe waren unsauber und es konnten keine eindeutigen, sauberen Produkte isoliert werden.

Letztlich konnte Ligand **15** nach einer modifizierten Vorschrift von Kuhn *et al.* synthetisiert werden (Abb. 3. 14).^[21]

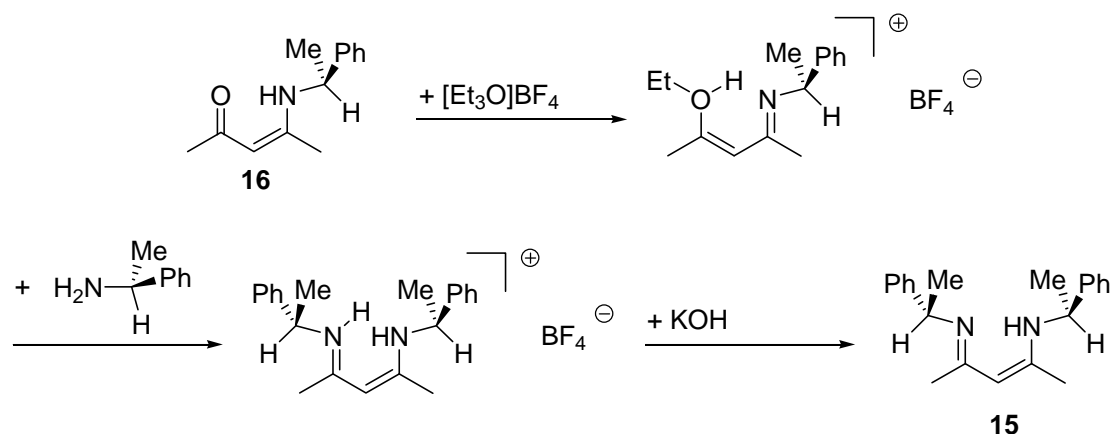


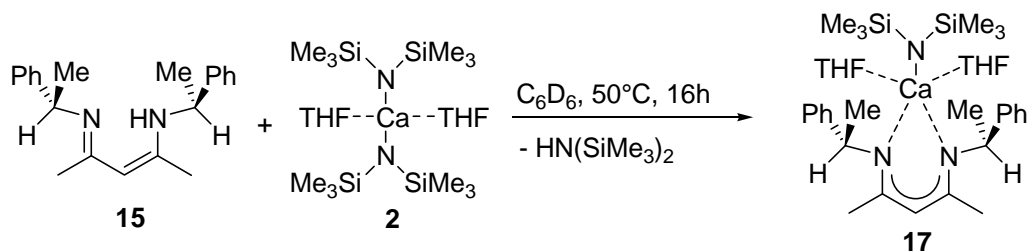
Abb. 3. 14: Synthese des chiralen symmetrischen nacnac-Liganden **15**

Die acnac-Stufe **16** wurde zunächst mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat aktiviert und anschließend mit einem Überschuss des Amins umgesetzt. Basische Aufarbeitung und Umkristallisation des Produktes aus Ethanol führte zum gewünschten Liganden **15** in 36 % Ausbeute.

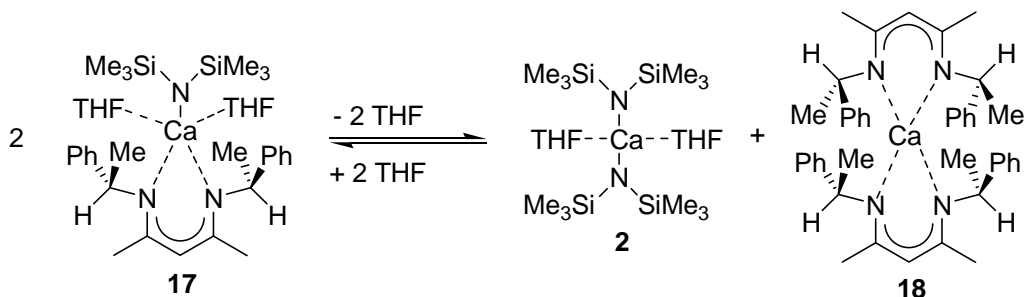
Calciumkomplexe

Versuche den chiralen nacnac-Liganden **15** mit DMAT_2Ca zu deprotonieren verliefen nicht sauber. Äquimolare Umsetzungen des Liganden mit DMAT_2Ca führten zur raschen Deprotonierung des Liganden bereits bei Raumtemperatur, allerdings, wie bereits für die Umsetzung der BOX-Liganden mit DMAT_2Ca beschrieben, ist es nicht möglich den gewünschten Komplex zu synthetisieren. Die Reaktionslösung färbt sich intensiv rot und der DMAT-Ligand wird komplett zu DMATH umgesetzt. Daher ist auch für diesen Liganden von einer zweifachen Deprotonierung auszugehen. Auch für Ligand **15** ist es aufgrund sehr starker Signalverbreiterung in den NMR-Spektren nicht möglich Zerfallsprodukte zu identifizieren. Allerdings ist, in Kontrast zu den BOX-Liganden, für diesen Liganden eine zweite Deprotonierung in benzyli-scher Position eher wahrscheinlich. Ein Indiz dafür ist die intensive Rotfärbung der Reaktionsmischung. Für den $\text{DIPP}_2\text{nacnac}$ -Liganden ist eine zweifache Deprotonierung durch DMAT_2Ca bereits bekannt. Die zweite Deprotonierung dieses Liganden findet an der Methylgruppe des Backbones statt.^[17] Da für den daraus resultierenden Komplex weder eine intensive Rotfärbung, noch eine starke Linienverbreiterung in den NMR-Spektren beobachtet wurde, ist anzunehmen, dass es sich bei der zweiten Deprotonierung des Liganden **15** um eine andere Situation handelt. Daher ist eine Deprotonierung am benzyli-schen Kohlenstoffatom wahrscheinlich.

Versuche den chiralen nacnac-Liganden **15** mit $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ **2** umzusetzen verliefen sauberer.



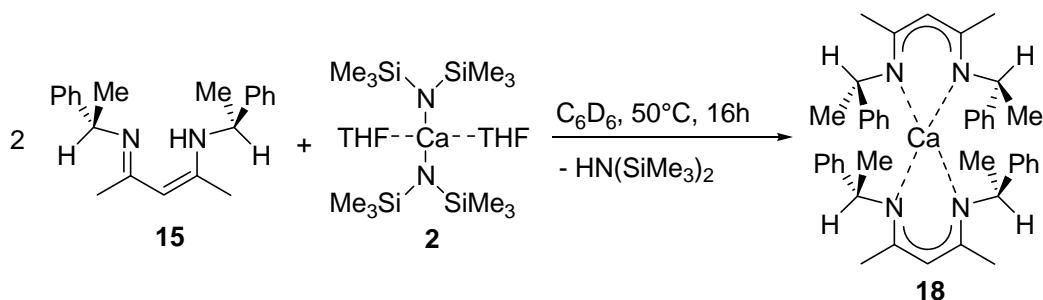
Die Deprotonierung des nacnac-Liganden **15** durch **2** verläuft nicht so rasch wie die Deprotonierung der BOX-Liganden. Es benötigt in Benzol- d_6 16 Stunden bei 50°C bis zum vollständigen Umsatz. Eine zweifache Deprotonierung des Liganden durch $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ **2** konnte nicht beobachtet werden. Der heteroleptische Komplex **17** steht im Schlenk-Gleichgewicht mit den beiden homoleptischen Komplexen **2** und **18**.



Das Verhältnis des heteroleptischen Komplexes zu den beiden homoleptischen Komplexen beträgt 4/1/1. Im Gegensatz zu den heteroleptischen $\text{BOXCaN}(\text{SiMe}_3)_2$ Komplexen kann für den heteroleptischen Komplex **17** keine Aufspaltung der $\alpha\text{-CH}_2$ Protonen des THF's im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden. Möglicherweise liegt THF in Lösung nicht koordiniert vor, beziehungsweise es findet schneller Austausch zwischen gebundenem und freiem THF statt.

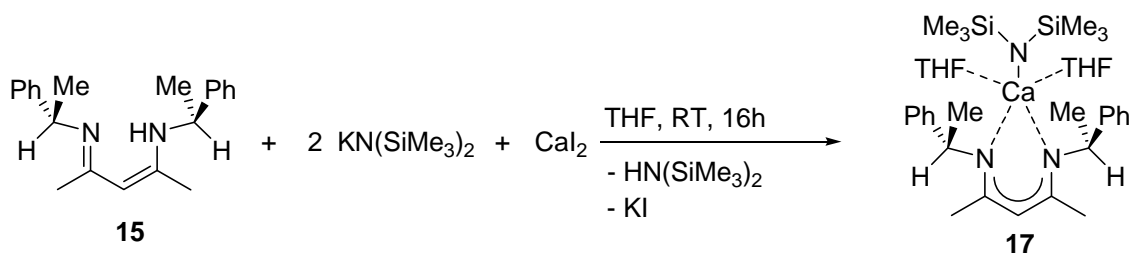
Durch die Zugabe von zusätzlich 0,4 Äquivalenten des chiralen nacnac-Liganden kann das Schlenk-Gleichgewicht auf die Seite des heteroleptischen Komplexes verschoben werden. Bei *in situ* Reaktion von 1,4 Äquivalenten nacnac-Ligand **15** mit 1 Äquivalent $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ **2** sind im ^1H -NMR Spektrum neben **17** und **18** nur noch Spuren von **2** zu finden. Zwar steigt auch der Anteil des homoleptischen Komplexes **18**, dieser sollte bei möglichen katalytischen Anwendungen allerdings katalytisch inaktiv sein und daher keine Rolle spielen.

Eine gezielte Synthese des homoleptischen Komplexes **18** ist, wie auch schon bei den BOX-Liganden, durch die Umsetzung von 2 Äquivalenten Ligand **15** mit einem Äquivalent **2** möglich.



Die Umsetzung benötigt in Benzol- d_6 ebenfalls 16 Stunden bei 50 °C bis zur Vollständigkeit. Aufgrund der sehr guten Löslichkeit, selbst in Pentan, war es weder möglich den heteroleptischen Komplex **17** noch den homoleptischen Komplex **18** zu kristallisieren.

Für den heteroleptischen (DIPP₂nacnac)CaN(SiMe₃)₂ Komplex **7** ist bekannt, dass er nicht einfach durch Umsetzung des DIPP₂nacnacH Liganden mit Ca[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ dargestellt werden kann.^[11] Stattdessen setzt man 2 Äquivalente KN(SiMe₃)₂ mit 1 Äquivalent DIPP₂nacnacH in THF um und gibt anschließend zu dieser Mischung CaI₂. So synthetisiert man in einer „Eintopfsynthese“ den (DIPP₂nacnac)Kalium Komplex welchen man dann *in situ* mit CaI₂ zu (DIPP₂nacnac)CaI umsetzt und dieses wird wiederum mit einem weiteren Äquivalent KN(SiMe₃)₂ zum gewünschten Produkt umgesetzt. Für den chiralen nacnac-Liganden **15** wurde eine Syntheseroute äquivalent zu der beschriebenen durchgeführt.



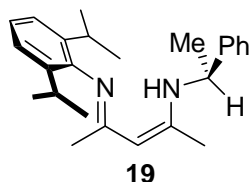
Die Synthese verlief unsauber und es konnte kein definiertes Produkt isoliert werden. Um nachzuvollziehen an welcher Stelle es zu Unsauberkeiten in der Reaktionsführung kommt, wurde der chirale Ligand **15** mit einem Äquivalent KN(SiMe₃)₂ umgesetzt. Schon bei dieser Reaktion kommt es zu Unsauberkeiten und zur Bildung mehrerer Produkte die nicht eindeutig identifiziert werden konnten.

Da auch für den Liganden **15** die Darstellung eines homoleptischen Komplexes möglich ist, ist es nicht gelungen einen reinen heteroleptischen Komplex zu synthetisieren. Die Möglichkeit, einen reinen heteroleptischen Komplex darzustellen, würde dadurch erhöht, wenn es nicht möglich wäre mit dem entsprechenden Liganden einen homoleptischen Komplex zu synthetisieren. Dazu muss der sterische Anspruch des nacnac-Liganden erhöht werden.

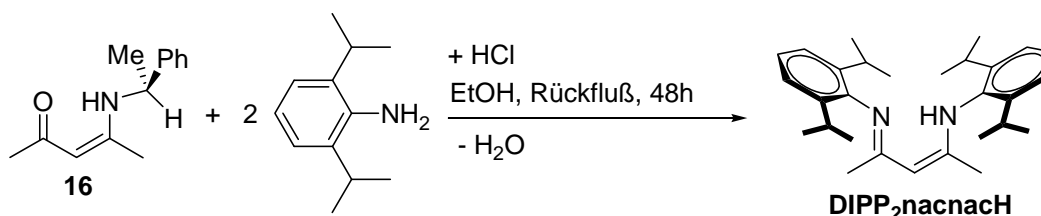
3.3.2 Asymmetrischer chiraler nacbnc-Ligand

Ligandsynthese

Der Austausch einer der beiden α -Methylbenzylamin-Gruppen gegen eine 2,6-Diisopropylanilin Gruppe würde den sterischen Anspruch des Liganden stark erhöhen.

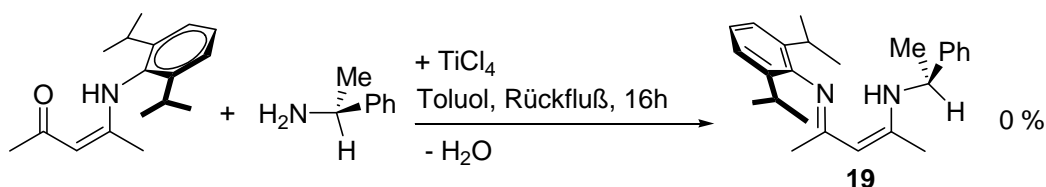


Es wurde zunächst versucht die chirale acnac-Stufe mit einem Überschuss von Diisopropylanilin in Anwesenheit von HCl in Ethanol umzusetzen. Nach 48 Stunden refluxieren und anschließender Aufarbeitung konnte überraschenderweise der DIPP₂nacnac-Ligand sauber isoliert werden.



Versuche, **16** mit äquimolarer Menge von Diisopropylanilin in Gegenwart von katalytischen Mengen Benzolsulfonsäure in Toluol umzusetzen, misslangen ebenso wie auch schon bei Syntheseversuchen für Ligand **15**. Die Reaktionsverläufe waren unsauber und es konnten keine eindeutigen, sauberen Produkte isoliert werden.

Außerdem wurde versucht nach einer entsprechend abgewandelten Vorschrift von Tokitoh *et al.*^[22] DIPPacnac in Anwesenheit katalytischer Mengen von TiCl₄ mit α -Methylbenzylamin in Toluol umzusetzen.



Nach 16 Stunden refluxieren und anschließender Aufarbeitung konnten nur das Edukt (DIPPacnac) und geringe Menge von Diisopropylanilin isoliert werden.

Der asymmetrische chirale nacnac-Ligand **19** konnte wie auch schon Ligand **15** mit Hilfe der abgeänderten Vorschrift von Kuhn *et al.*^[21] dargestellt werden (Abb. 3. 15).

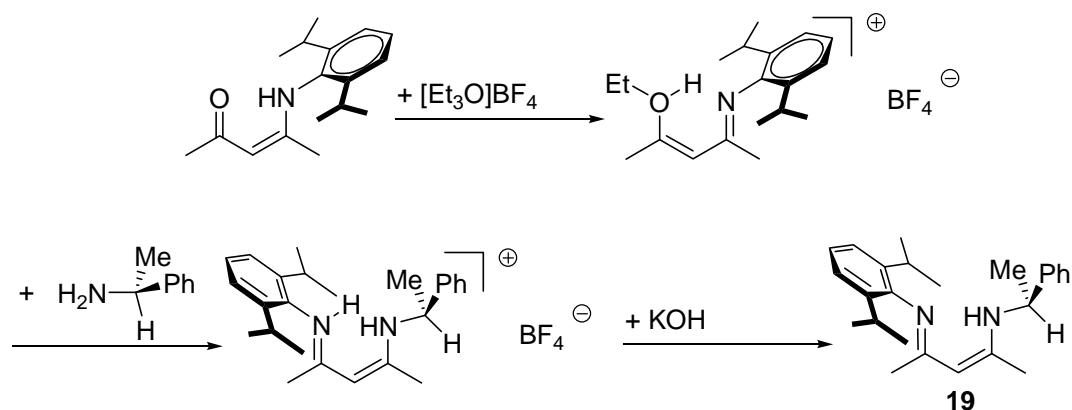


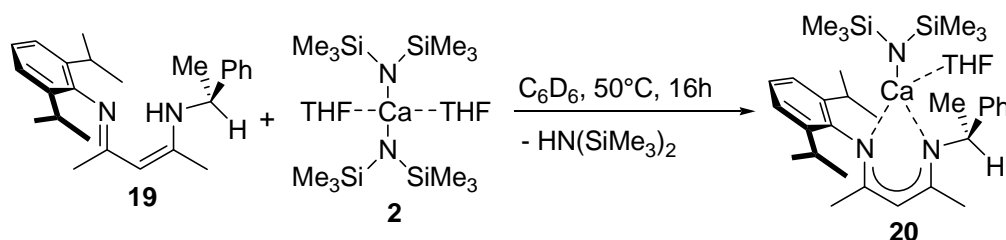
Abb. 3. 15: Synthese des chiralen symmetrischen nacnac-Liganden **19**

Das DIPPacnac wurde auch hier zunächst mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat aktiviert und anschließend mit einem Überschuss von α -Methylbenzylamin umgesetzt. Basische Aufarbeitung und Umkristallisation des Produktes aus Ethanol führte zum gewünschten Liganden **19** in 42% Ausbeute. Gegenüber der Synthese des Liganden **15** muss für die Synthese des asymmetrischen nacnac-Liganden **19** die Reaktionszeit verdoppelt werden.

Calciumkomplexe

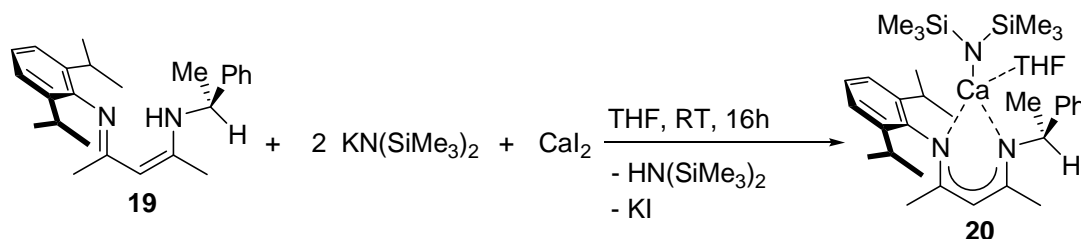
Umsetzungen von Ligand **19** mit DMAT_2Ca verlaufen analog zu den bereits beschriebenen Versuchen mit dem chiralen symmetrischen nacnac-Liganden **15**. Wahrscheinlich findet eine zweite Deprotonierung am benzyliischen Kohlenstoff statt.

Die Deprotonierung des asymmetrischen chiralen nacnac-Liganden **19** mit $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ verläuft analog der Umsetzung des chiralen symmetrischen nacnac-Liganden **15**.



Ebenso kommt es zur Einstellung eines Schlenk-Gleichgewichtes zwischen dem heteroleptischen Komplex **20** und den beiden möglichen homoleptischen Komplexen. Im ^1H -NMR Spektrum ist für die $\alpha\text{-CH}_2$ Protonen des THF's eine leichte Aufspaltung zu erkennen.

Auch für den asymmetrischen nacnac-Liganden **19** wurde die für $(\text{DIPP}_2\text{nacnac})\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2$ **7** entwickelte Synthesemethode getestet.^[11]



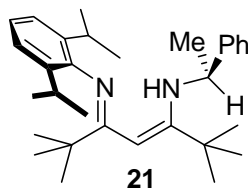
Der Verlauf der Reaktion war sauberer als zuvor mit Ligand **15**, allerdings konnten im erhaltenen Rohprodukt fast ausschließlich die entsprechenden homoleptischen Komplexe nachgewiesen werden, daher wurde auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet. Auch mit Ligand **19** war es aufgrund der ausgesprochen guten Löslichkeit seiner Calciumkomplexe, nicht möglich diese zu kristallisieren.

Trotz des Einsatzes von Diisopropylanilin, einer sterisch sehr anspruchsvollen Gruppe, ist weiterhin die Ausbildung des homoleptischen $(\text{nacnac})_2\text{Ca}$ Komplexes möglich. Eine weitere Erhöhung des sterischen Anspruches auf Seiten der Diisopropylanilingrouppe erscheint wenig sinnvoll. Wahrscheinlicher ist der sterische Anspruch der α -Methylbenzylaminingruppe zu gering. Ein Grund für den zu geringen sterischen Anspruch könnte sein, dass in Calciumkomplexen sich der Phenylring dieser Gruppe in Richtung backbone dreht und somit das Proton in Richtung Calciumatom zeigt. Damit wäre ein sterischer Anspruch dieser Gruppe praktisch überhaupt nicht gegeben. Um dieses zu verhindern könnte man den *nacnac*-Liganden so modifizieren, dass der Phenylring in Richtung Zentralatom eines denkbaren Komplexes gezwungen wird.

3.3.3 Asymmetrischer chiraler *t*Bunacnac-Ligand

Ligandsynthese

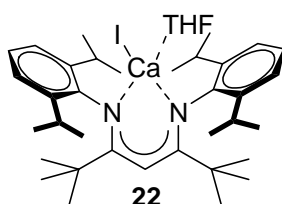
Eine Möglichkeit dieses zu erreichen, könnte so aussehen, dass man den sterischen Anspruch des backbones so erhöht, dass nun der Phenylring sich nicht mehr in Richtung backbone vom Zentralatom wegdrehen kann.



Hierzu könnte man die Methylgruppen des backbones gegen *tert*Butylgruppen, wie in dem chiralen asymmetrischen *nacnac*-Liganden **21**, austauschen. Dieses würde eine drastische Erhöhung des sterischen Anspruches des backbones bedeuten. Dadurch sollte sich der

Phenylring nicht mehr in Richtung des backbones vom Zentralatom eines möglichen Komplexes wegrehen können. Darüber hinaus würde der +I-Effekt der *tert*Butylgruppen zusätzliche Elektronendichte für die koordinierenden Stickstoffatome liefern, wodurch der Ligand stärker an das Calciumatom gebunden sein müsste und weniger zum Ligandenaustausch neigen sollte.

Außerdem ist für den symmetrischen, achiralen DIPP₂*t*Bunacnac-Liganden vor kurzem die Darstellung eines Calciumiodid Komplexes veröffentlicht worden.^[23]



Interessanterweise konnte für diesen Komplex kein Ligandenaustausch beobachtet werden, was zeigt, dass dieser Ligand sehr stark an das Calcium bindet.

Eine denkbare Synthesestrategie für den chiralen Liganden **21** könnte von der von Budzelaar *et al.*^[24] vorgestellten Synthese des symmetrischen, achiralen DIPP₂*t*Bunacnac-Liganden abgeleitet werden und wie folgt aussehen (Abb. 3. 16):

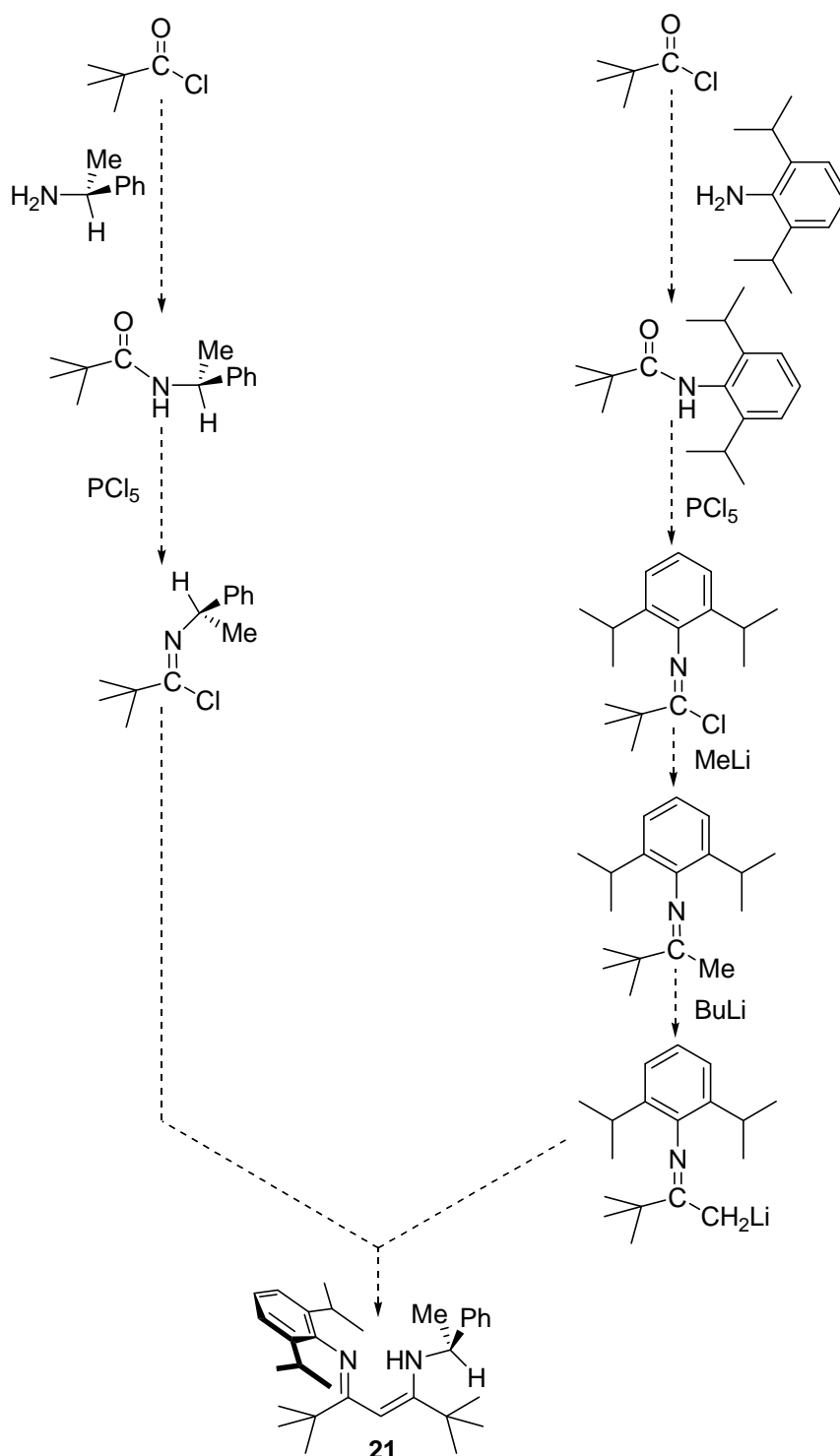
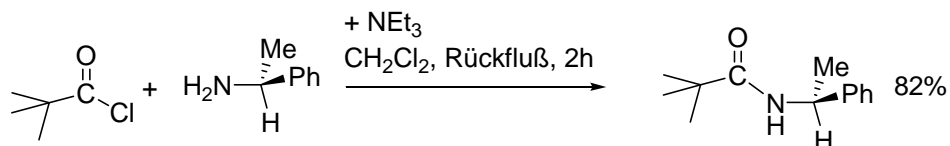


Abb. 3. 16: Möglicher Syntheseweg zu dem asymmetrischen, chiralen *t*Bunacnac Liganden **21**

Zunächst wird Pivaloylchlorid mit dem jeweiligen Amin zum Amid umgesetzt. Aus den Amiden erhält man durch Chlorierung das entsprechende Iminchlorid. Nun wird eines der beiden Chloride durch Umsetzung mit Methyllithium in das entsprechende Imin überführt. Da das Imin im nächsten Schritt mit Butyllithium lithiiert werden soll, ist es besser diesen Schritt mit dem achiralen Iminchlorid durchzuführen. Das chirale Iminchlorid enthält ein benzylisches Proton, welches bei der späteren Lithiierung abstrahiert werden könnte. Nach

der Lithiierung des achiralen Imins wird dieses nun in einer Kopplungsreaktion mit dem chiralen Iminchlorid umgesetzt und so der gewünschte Ligand **21** erhalten.

Der erste Schritt, die Umwandlung des Pivaloylchlorids mit dem chiralen α -Methylbenzylamin zum Amid kann problemlos nach einer modifizierten Methode von Budzelaar *et al.*^[23] durchgeführt werden.



Nach zweistündigem Erhitzen beider Reaktionspartner in Dichlormethan in Gegenwart von Triethylamin und anschließender Aufarbeitung erhält man das gewünschte Produkt in 82% Ausbeute.

Um das Amid in das chirale Iminchlorid zu überführen testete man zunächst eine Vorschrift von Budzelaar *et al.*^[24] bei der die Chlorierung des Amids mit Phosphorpentachlorid durchgeführt wird. Es zeigte sich, dass der Reaktionsverlauf unsauber war und als Hauptprodukt konnte 1,1-Chloroethylbenzol isoliert werden. Unsaubere Reaktionsverläufe für die entsprechenden Umsetzungen mit PCl_5 sind bekannt, ebenso wie dieser zunächst überraschende Befund.^[25] Für die Bildung des 1,1-Chloroethylbenzols wurde von Vaughan *et al.* der folgende allgemeine Mechanismus vorgeschlagen (Abb. 3. 17).^[25a]

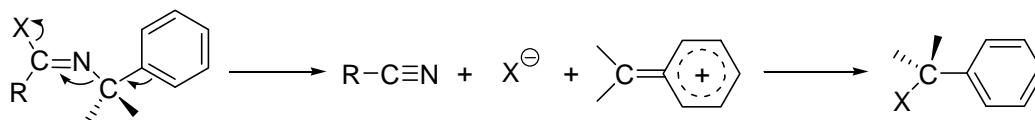
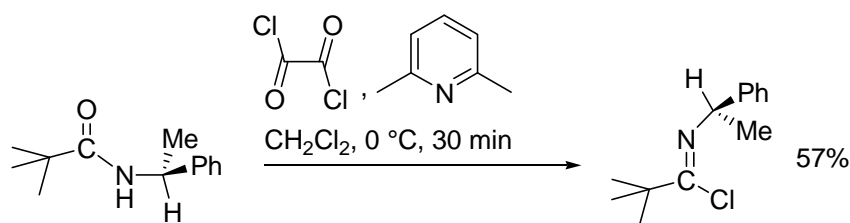


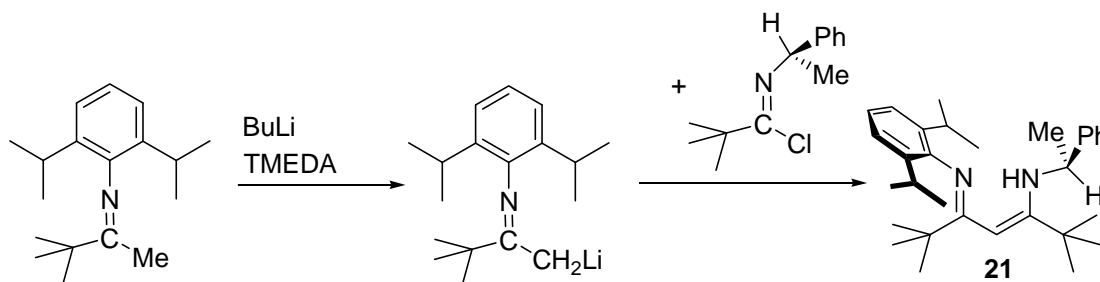
Abb. 3. 17: von Vaughan vorgeschlagener, allgemeiner Mechanismus zur Bildung von 1,1-Chloroethylbenzol

Daher wurde die Umsetzung nach einer Methode von Cunico *et al.* durchgeführt.^[25b]



Die Reaktion wurde in Dichlormethan in Gegenwart von 2,6-Dimethylpyridin durchgeführt. Als Chlorierungsreagenz wurde Oxalylchlorid verwandt. Nach Aufarbeitung und Destillation konnte das gesuchte Produkt in 57 % Ausbeute erhalten werden.

Für die Kopplungsreaktion wurde erneut eine modifizierte Vorschrift von Budzelaar *et al.*^[24] angewandt.



Das achirale Imin, welches freundlicherweise von Jan Spielmann zur Verfügung gestellt wurde, wurde mit *n*-Butyllithium in Gegenwart von TMEDA lithiiert und anschließend mit dem chiralen Iminchlorid umgesetzt. Das Produkt konnte nicht kristallisiert werden, daher beschränkte man sich für die Reinigung des Produktes darauf, alle flüchtigen Substanzen bei 150 °C am Hochvakuum abzukondensieren. Nach dieser Reinigung konnte das gewünschte Produkt in befriedigender ^1H -NMR-Reinheit in 56% Ausbeute erhalten werden.

Calciumkomplexe

Eine saubere äquimolare Umsetzung des Liganden **21** zu einem heteroleptischen Calciumkomplex ist weder mit DMAT_2Ca noch mit $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ ohne weiteres möglich. In beiden Fällen ist nach 48 Stunden bei 65 °C keine sichtbare Reaktion im ^1H -NMR-Spektrum zu erkennen. Der Grund könnte der extreme sterische Anspruch des Liganden sein, welcher es unmöglich macht das Backbone zu deprotonieren.

Für die Synthese des Calciumiodidkomplexes **22** wird zunächst mit KH der Kaliumkomplex des Liganden dargestellt, welcher dann mit CaI_2 zum Calciumiodid Komplex umgesetzt wird. Hieraus könnte man eine denkbare Syntheseroute zu einem heteroleptischen Calciumkomplex **25** mit Ligand **21** ableiten (Abb. 3. 18):

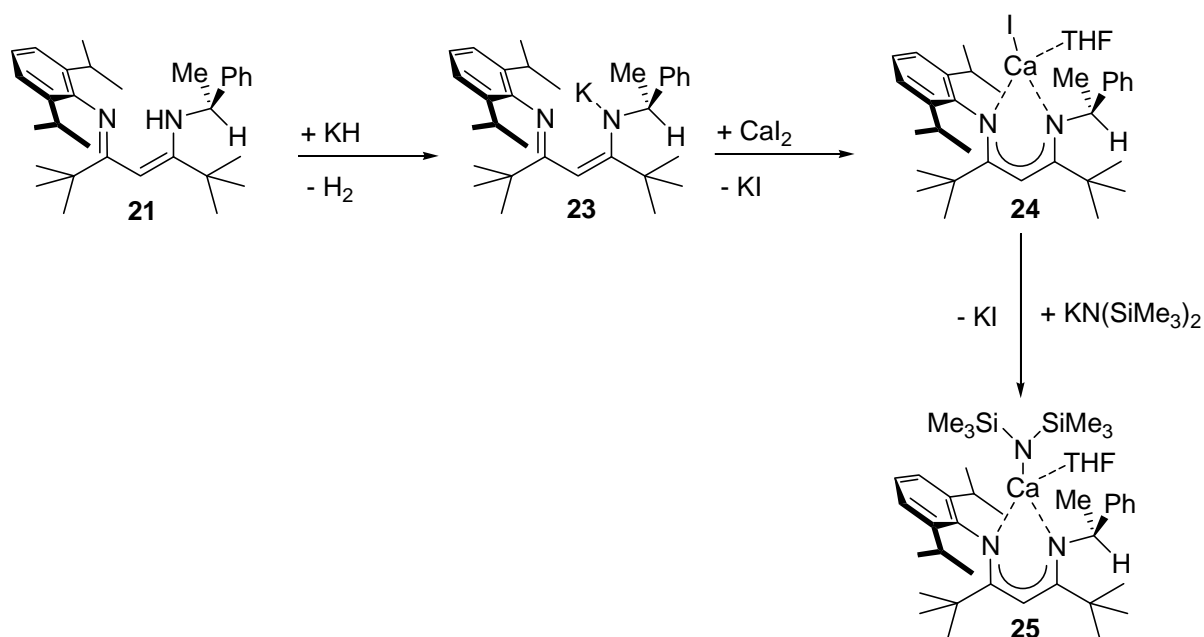


Abb. 3. 18: Mögliche Syntheseroute zu einem heteroleptischen Calciumkomplex

Zur Darstellung des Kaliumkomplexes **23** wurde der Ligand in THF gelöst und mit einem leichten Überschuss an KH versetzt. Es konnte Gasentwicklung beobachtet werden. Nach 24 Stunden bei 50 °C wurde aufgearbeitet. Nach Reinigung des Rohproduktes durch Waschen mit Pentan konnte **23** als hellgelber Feststoff in 83 % Ausbeute erhalten werden.

Zur Synthese von **24** wurde die Kaliumverbindung **23** in THF gelöst und CaI_2 zugegeben. Es wurde für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach anschließender Aufarbeitung durch Extraktion mit Toluol konnte der gewünschte Calciumiodidkomplex als dunkelgelber Feststoff in 68% Ausbeute erhalten werden. Aus einer mit dem zweifachen Volumen an Hexan überschichteten Lösung in wenig Toluol konnten farblose Kristalle von Komplex **24** erhalten werden. Von diesen Kristallen konnte eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden (Abb. 3. 19).

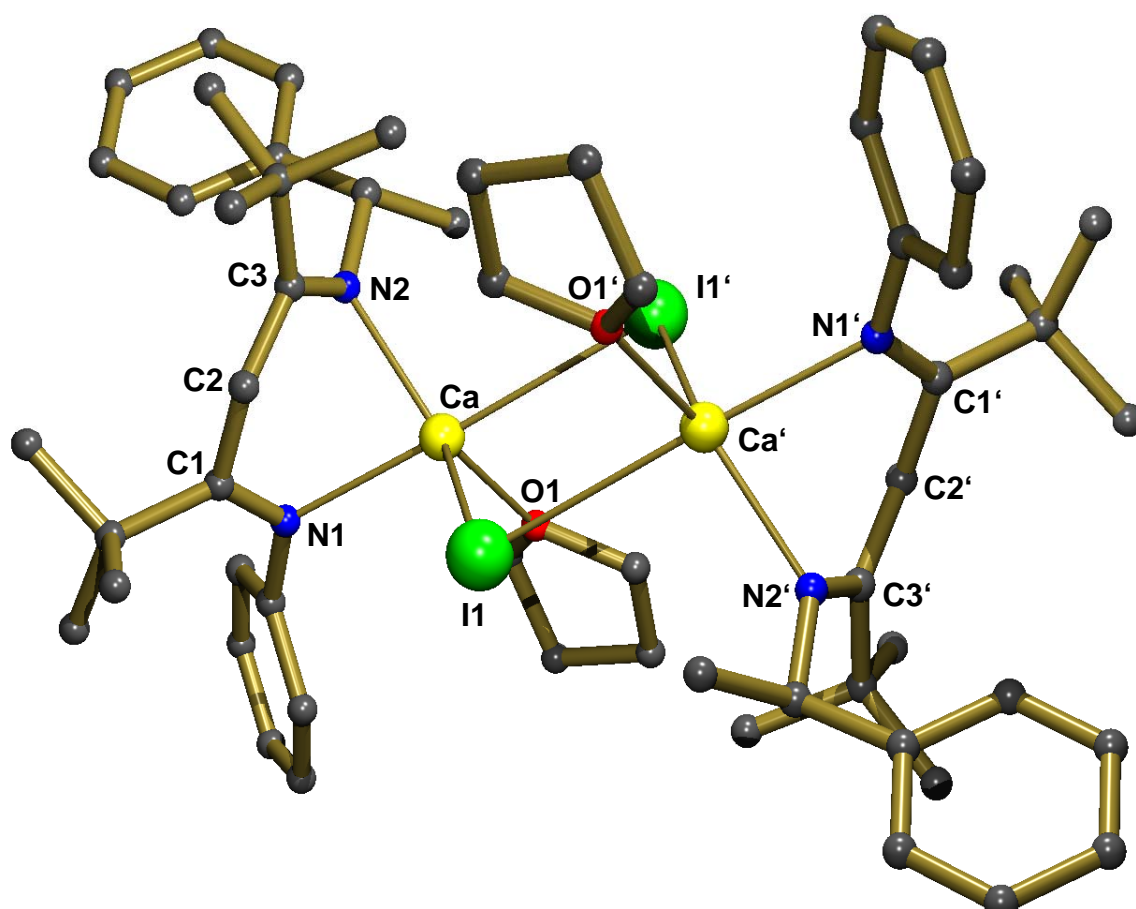


Abb. 3. 19: Kristallstruktur von **24**, die H-Atome sowie die *i*Pr-Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Ca-N1 2,384(5); Ca-N2 2,306(5); Ca-C1 2,946(3); Ca-C2 2,797(3); Ca-C3 2,740(5); Ca-I1 3,166(6); Ca-I1' 3,216(6); Ca-O1 2,406(5) Bindungswinkel (°): N1-Ca-N2 79,00(5); I1-Ca-I1' 80,96(1);

Der Komplex **24** ist ein zentrosymmetrisches Dimer, verbunden über die beiden verbrückenden Iod-Atome. Das Calcium Atom liegt nicht wie bei den BOX-Liganden in der von N1-C1-C2-C3-N2 aufgespannten Ebene, sondern darüber. Aus diesem Grund ist es auch nicht bidentat über die beiden Stickstoffatome an den Liganden gebunden, sondern eher mit einer η^5 -Bindung (durchschnittliche Ca-C-Bindungslänge beträgt 2,827(5) Å). Allerdings ist das Calciumatom nicht genau mittig über dieser Ebene. Es ist leicht in Richtung C3 verschoben (Ca-C3 2,740(5) Å). Ein Grund für die Verschiebung in diese Richtung könnte der geringere sterische Anspruch der α -Methylbenzylamingruppe im Vergleich zur Diisopropylanilingruppe sein. Die Koordinationssphäre des Calcium-Atoms wird mit einem THF-Liganden aufgefüllt. Die Ca-N Bindung dieses Komplexes sind mit 2,384(5) beziehungsweise 2,306(5) Å kürzer als die entsprechenden Ca-N Bindungen in Komplex **22** (2,416(2) und 2,386(2) Å).^[23] Das gleiche gilt für die Ca-I Bindungen mit 3,166(6) beziehungsweise 3,216(6) Å gegenüber 3,210(1) und 3,273(1) Å in Komplex **22**. Obwohl die

Ca-N Bindungslängen kürzer sind, ist der N1-Ca-N2 Bindungswinkel in beiden Komplexen circa gleich, $79,00(5)^\circ$ in **24** und $79,16(7)^\circ$ in **22**. Unterschiedlicher hingegen ist daher der C1-C2-C3 Bindungswinkel, er beträgt $129,61(18)^\circ$ in **24** und $130,9(2)^\circ$ in Komplex **22**.

Aus der Kristallstruktur ist ersichtlich, dass es sich nicht mehr um eine enantiomerenreine Verbindung handelt. Eine der α -Methylbenzylamingroupen weist eine *S*-, die andere eine *R*-Konfiguration auf. Daher muss während der Synthese des Komplexes **24** Racemisierung stattgefunden haben. Um zu überprüfen bei welchem Syntheseschritt es zur Racemisierung kam, wurden der Drehwinkel $[\alpha]$ des Liganden **21**, als auch der Drehwinkel $[\alpha]$ des Liganden der Kaliumverbindung **23** gemessen. Für die Messung des Liganden der Kaliumverbindung wurde **23** mit H_2O hydrolysiert und der Ligand isoliert. Für **21** ergab sich ein Drehwinkel $[\alpha]$ von 140 und für den isolierten Liganden aus Verbindung **23** ergab sich ein Drehwinkel $[\alpha]$ von 19. Dieses bedeutet eine Abnahme von rund 86 %, was zeigt, dass bei der Synthese der Kaliumverbindung **23** eine Racemisierung des Liganden **21** stattfindet (Abb. 3. 20). Zur Überprüfung der Messgenauigkeit wurde außerdem der Drehwinkel $[\alpha]$ des α -Methylbenzylamins gemessen und mit Literaturdaten verglichen.

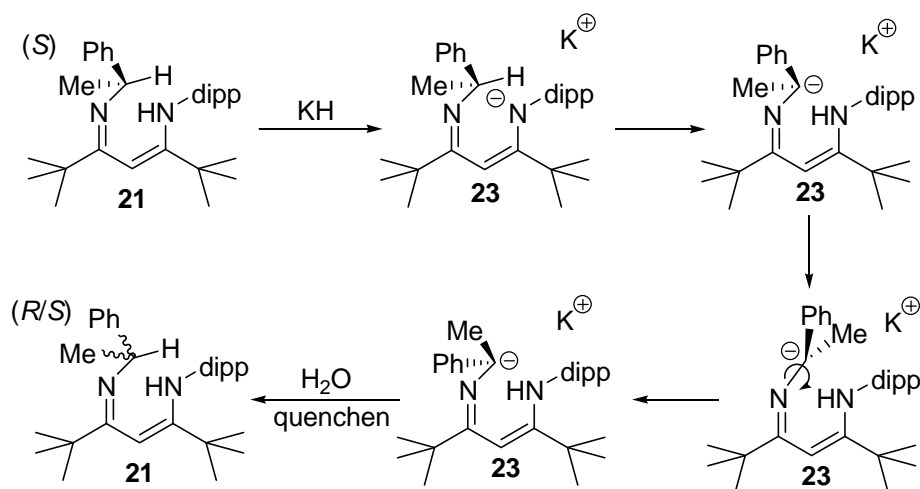


Abb. 3. 20: Möglicher Mechanismus der Racemisierung im Kaliumkomplex **23**

Im Unterschied zum asymmetrischen chiralen nancac-Liganden **19** könnten die sperrigen *t*Bu-Gruppen des Liganden **21** den α -Methylbenzylaminsubstituenten in Richtung Mitte des Liganden drehen. Dadurch wäre das benzyliche Proton sehr nah am deprotonierten Stickstoff. So könnte das Proton die Bindung zum benzylichen Kohlenstoff brechen und eine Bindung zum Stickstoff knüpfen. Zusätzlich bestärkt wird diese Annahme durch den starken +I-Effekt der *tert*Butylgruppe, was zusätzliche Elektronendichte für das Stickstoffatom liefert und so das Stickstoffatom für das benzyliche Proton noch attraktiver macht. So wird eine

Bindungsknüpfung, beziehungsweise ein Bindungsbruch am benzyllischen Kohlenstoff noch wahrscheinlicher.

Da Ligand **21** nicht direkt in die Calciumkomplexe durch Deprotonierung des Liganden mit DMAT_2Ca oder $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ überführt werden kann, sondern stattdessen die Calciumkomplexe über den Kaliumkomplex synthetisiert werden müssen, ist er aufgrund der gezeigten Racemisierung als chiraler Ligand für mögliche heteroleptische Calciumkatalysatoren nicht brauchbar.

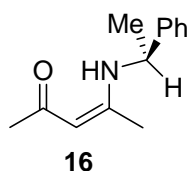
Für die Calciumkomplexe des chiralen asymmetrischen *nacnac*-Liganden **19** wurden analoge Messungen des Drehwinkels durchgeführt. Hierbei konnte keine Racemisierung festgestellt werden.

3.4 Sonstige chirale Liganden

3.4.1 Chiraler *acnac*-Ligand

Ligandsynthese

Die für die Synthese des symmetrischen chiralen *nacnac*-Liganden **15** synthetisierte chirale *acnac*-Stufe **16** ist auch ein potentieller chiraler bidentater Ligand. Er ist ebenfalls monoanionisch und aufgrund der großen Elektronendichte des Sauerstoffatoms ist er ebenso bidentat wie die β -Diketiminat Systeme und sollte fest an das Calciumatom gebunden sein.



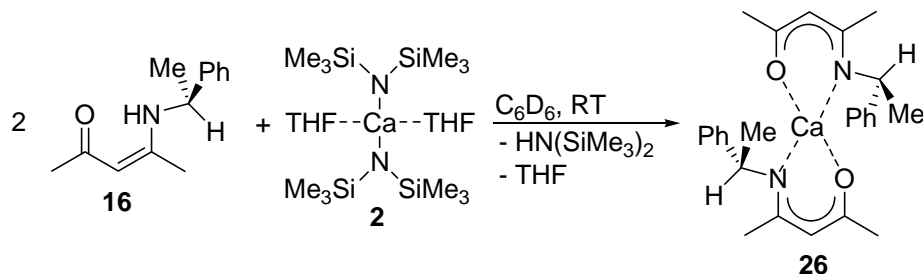
Die Synthese des Liganden wurde bereits bei der Synthese des chiralen symmetrischen *nacnac*-Liganden **15** beschrieben.

Calciumkomplexe

Äquimolare Umsetzungen mit DMAT_2Ca als auch mit $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ führen nicht zur Synthese des gewünschten heteroleptischen Komplexes. Stattdessen kann in beiden Fällen eine wahrscheinliche zweite Deprotonierung des Liganden beobachtet werden. Der Reaktionsverlauf ist wie bereits für die Umsetzungen der *nacnac*-Liganden **15** und **19** mit DMAT_2Ca . Im Unterschied zu den bisherigen Liganden ist für Ligand **16** eine zweite Deprotonierung auch mit dem weniger reaktiven $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ zu beobachten. Der

Grund hierfür könnte sein, dass die negative Ladung durch den starken –I-Effekt des Sauerstoffatoms besonders gut stabilisiert werden kann.

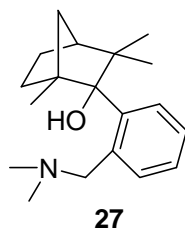
Die gezielte Darstellung des homoleptischen (acnac)₂Ca Komplex ist sowohl mit DMAT₂Ca wie auch mit Ca[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ möglich.



Mit Ca[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ als auch mit DMAT₂Ca verläuft die Reaktion sauber und äußerst rasch. In beiden Fällen ist sie bereits nach 5 Minuten vollständig. Eine Aufspaltung der α-CH₂ Protonen des THF's im ¹H-NMR-Spektrum kann nicht beobachtet werden.

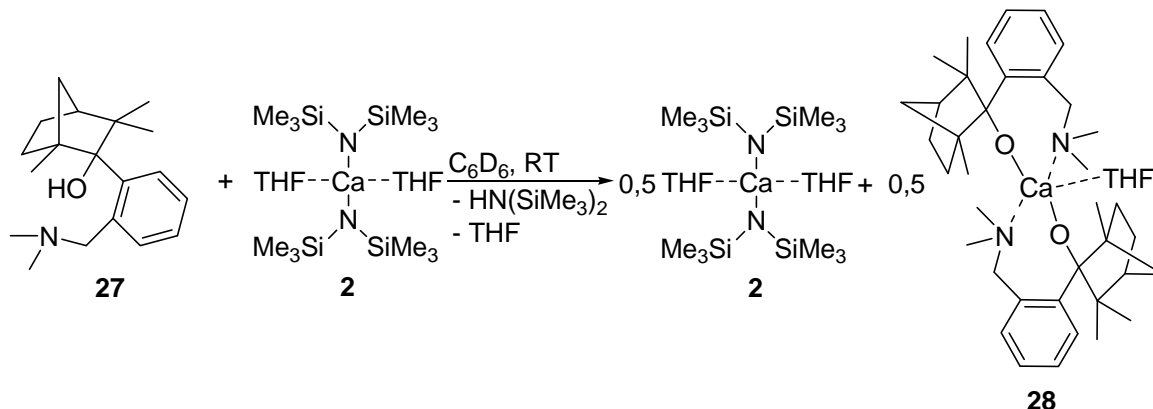
3.4.2 Fenchonbasierter Ligand

Ein weiterer bidentater monoanionischer chiraler Ligand ist der von Fenchon abgeleitete Ligand **27**. Die chelatisierende Dimethylaminogruppe sollte die Bindung des Liganden zum Calcium zusätzlich deutlich stabilisieren.



Dieser Ligand wurde freundlicherweise von Prof. Sjoerd Harder zur Verfügung gestellt.

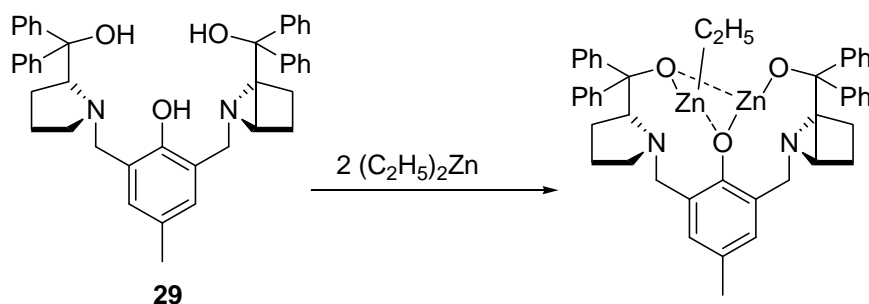
Umsetzungen mit Ca[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ und DMAT₂Ca verlaufen sauber und augenblicklich.



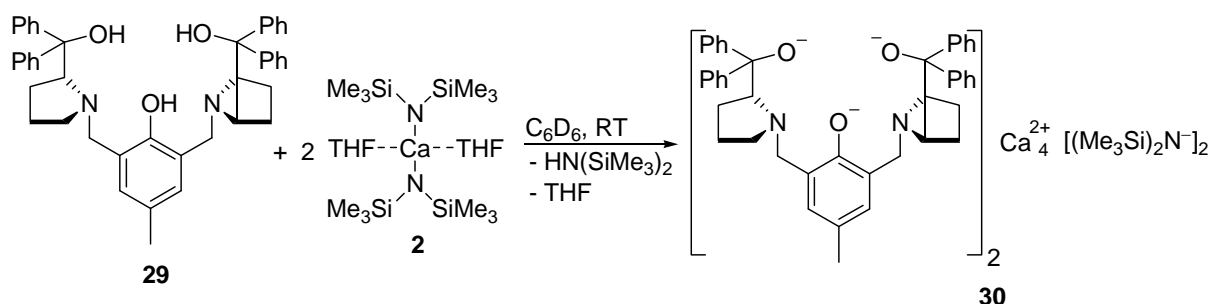
Allerdings liegt das Schlenk-Gleichgewicht in beiden Fällen vollständig auf der homoleptischen Seite. Im ^1H -NMR-Spektrum kann eine leichte Aufspaltung der $\alpha\text{-CH}_2$ Protonen des THF's beobachtet werden. Daher muss auch in Lösung der Ligand und mindestens ein THF Molekül an das Calcium koordiniert sein. Aufgrund seiner sehr guten Löslichkeit war es nicht möglich Komplex **28** zu kristallisieren.

3.4.3 Trost-Ligand

Der kommerziell erhältliche Ligand **29** wurde von Trost *et al.* ursprünglich für die enantioselektive Zink katalysierte Aldol Reaktion synthetisiert.^[26] Zink- und Magnesiumkomplexe dieses Liganden wurden beispielsweise für verschiedene Aldol Reaktionen oder in der Copolymerisation von Cyclohexenoxid mit CO_2 benutzt.^[27] Er ist sterisch sehr anspruchsvoll, entsprechende Komplexe sind bimetallisch, vermutlich tridentat und über die Sauerstoffatome fest an die Metallzentren gebunden.



Der Ligand **29** wurde in Benzol- d_6 gelöst und mit zwei Äquivalenten von $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ **2** versetzt.



Der Reaktionsverlauf ist sehr schnell. Konzentrieren der Reaktionsmischung führt zur Bildung farbloser Kristalle von denen man eine Kristallstrukturanalyse durchführen konnte (Abb. 3. 21).

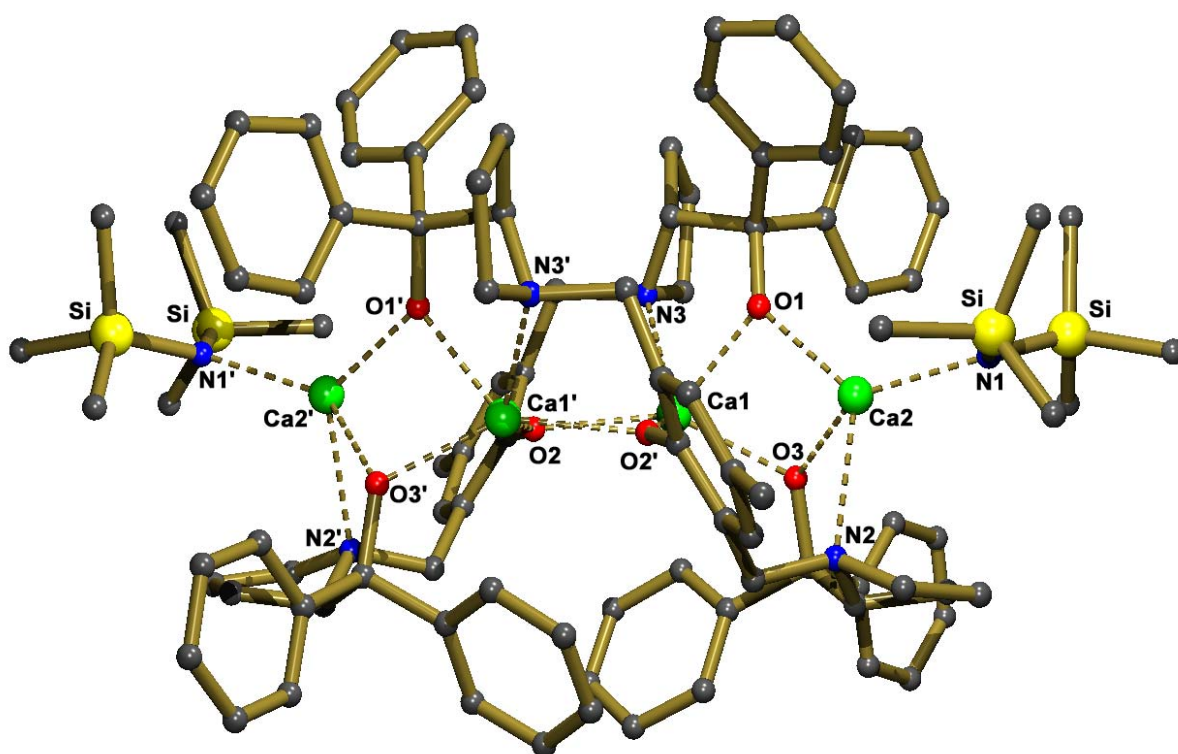


Abb. 3. 21: Kristallstruktur von **30**, die H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Ca1-N3 2,466(4); Ca2-N1 2,327(5); Ca2-O1 2,270(4); Ca1-O1 2,265(4); Ca1-O2 2,262(4)

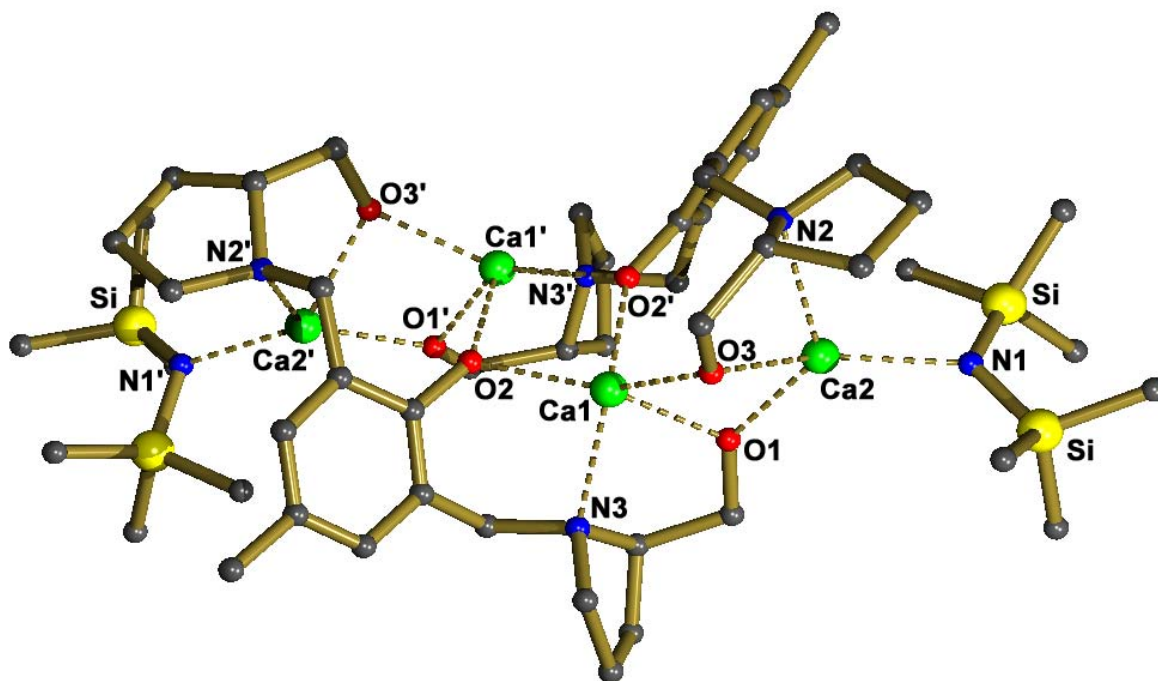


Abb. 3. 22: Kristallstruktur von **30**, die H-Atome sowie die Phenylringe wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Der Komplex ist ein Dimer, mit 4 Calcium Atomen und zwei Liganden **29**. Die beiden äußeren Calciumatome sind jeweils tridentat an die Liganden gebunden und je an einen

$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ Liganden. Die beiden Liganden schließen die vier Calciumatome in einer Art Doppelhelix ein. Bei den beiden inneren Calciumatomen wird die Koordinationssphäre vollständig gesättigt. Sie sind je an vier Sauerstoffatome und ein Stickstoffatom koordiniert. Insgesamt ist kein THF Molekül mehr koordiniert.

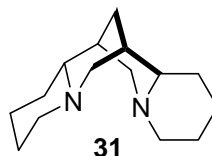
Für Komplexe dieses Ligandsystems ist bekannt, dass eine saubere Interpretation der NMR-Spektren sehr schwierig ist.^[27b,c] Anscheinend gibt es in Lösung dynamische Effekte und Oligomerisierungen der Komplexe werden vermutet. Auch für Komplex **30** ist eine saubere Interpretation der Spektren bisher nicht möglich gewesen. Generell zeigen die NMR-Spektren sehr starke Linienverbreiterung. Daher wurden 2D-NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, welche eine teilweise Interpretation der Spektren zulassen. So ist sicher, dass Komplex **30** in Lösung im Schlenk-Gleichgewicht mit den beiden homoleptischen Komplexen vorliegt. In den ^1H -NMR-Spektren ist außerdem deutlich $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ **2** zu erkennen. Versuche Komplex **30** *in situ* zu generieren, erlauben eine saubere Integration des Verhältnisses von $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ zu $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$. Anhand der verbleibenden Menge an $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ bezogen auf $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ im Spektrum, ist davon auszugehen, dass das Schlenk-Gleichgewicht sehr weit auf der homoleptischen Seite liegt. Ein möglicher homoleptischer Komplex müsste ein Verhältnis Ligand/Calcium von 2/3 besitzen. Bisher war es nicht möglich einen solchen Komplex zu kristallisieren. Ein Grund dafür könnten starke dynamische Effekte in Lösung sein, welche eine Kristallisation sehr schwierig machen. Es könnten auch, wie für Zink vermutet, sich oligomere Strukturen ausbilden. Hierzu würde auch die starke Signalverbreiterung der NMR-Spektren passen. Im Gegensatz dazu ist der heteroleptische Komplex **30** nur schlecht löslich und kristallisiert sehr gut aus.

Komplex **30** wurde mit äquimolarer Menge an PhSiH_3 umgesetzt um so das Amid abzuspalten und ein heteroleptisches Calciumhydrid zu generieren. Dieses wäre der Initiierungsschritt für Anwendungen des Komplexes in der katalytischen Hydrosilylierung. Allerdings konnte keine Reaktion beobachtet werden, sondern aus der PhSiH_3 enthaltenden Reaktionsmischung wurde erneut Komplex **30** auskristallisiert.

Versuche einen heteroleptischen Komplex mit DMAT_2Ca darzustellen, verliefen erfolglos. Es ist davon auszugehen, dass für DMAT_2Ca das Schlenk-Gleichgewicht vollständig auf der homoleptischen Seite liegt.

3.4.4 Spartein

Der Naturstoff Spartein **31** findet als koordinierender Ligand Verwendung. Besonders prominent ist seine Verwendung bei asymmetrischen Lithierungen,^[28] aber auch in katalytischen Anwendungen wird er eingesetzt.^[29] Weiterhin sind heteroleptische Magnesium Komplexe mit koordinativ gebundenen Spartein bekannt, welche sogar als Katalysatoren für asymmetrische, selektive Polymerisation eingesetzt wurden.^[30]



Aufgrund der genannten Befunde ist es naheliegend Spartein auch als chiralen, koordinierenden Liganden für mögliche asymmetrische Calciumbasierenden Katalysen einzusetzen.

3.5 Chirale Organocalcium Komplexe in enantioselektiven Katalysen

3.5.1 Asymmetrische Hydrosilylierung

Im zweiten Kapitel der vorliegenden Arbeit wurde die Hydrosilylierung von Alkenen mit frühen Hauptgruppenmetallen eingeführt. Hierbei zeigte sich, dass Organocalcium Komplexe vollständig regioselektive Katalysatoren für die Hydrosilylierung sein können. Der Katalysezyklus ist analog dem Zyklus der Organolanthanoid katalysierten Hydrosilylierungen.^[31]

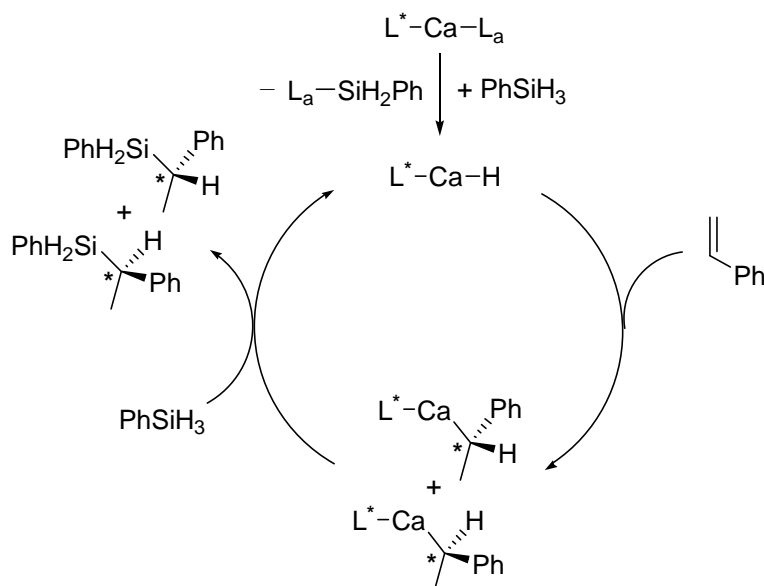
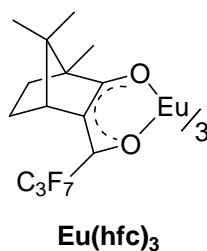


Abb. 3. 23: Katalytische Hydrosilylierung von Styrol, L^* meint den chiralen Liganden, L_a den aktiven Rest

Zunächst wird als Initiierungsschritt *in situ* ein Metallhydrid generiert, welches die eigentlich katalytisch aktive Spezies darstellt (Abb. 3. 23). Es konnte kürzlich von Harder *et al.*^[32] gezeigt werden, dass es möglich ist, ein heteroleptisches Calciumhydrid zu synthetisieren. Daher sollte dieser Schritt mit einem geeigneten Liganden für die enantioselektive Katalyse keine Schwierigkeit darstellen. Da gezeigt wurde, dass die katalytische Aktivität der Calciumkatalysatoren auf aktivierte Alkene beschränkt ist, wurde Styrol als passendes prochirales Substrat gewählt. Zur Bestimmung des Enantiomerenüberschuss wurde das erhaltene chirale Silan in den korrespondierenden Alkohol 1-Phenyl-Ethanol durch oxidative Spaltung der Kohlenstoff-Silizium-Bindung mit Hilfe der Tamao-Fleming-Oxidation^[33] nach einer Literaturvorschrift von Marks *et al.*^[31] überführt. Die Tamao-Fleming-Oxidation verläuft unter Retention der Konfiguration des chiralen benzylichen Kohlenstoffs. Von dem erhaltenen Alkohol wurde der Enantiomerenüberschuss durch ^1H NMR Messung des Alkohols in Gegenwart der Lanthanoid Shift Reagenz *tris*[3-(Heptafluoropropylhydroxymethylen)-(+)-camphorat]europium(III) ($\text{Eu}(\text{hfc})_3$) durchgeführt.^[34]

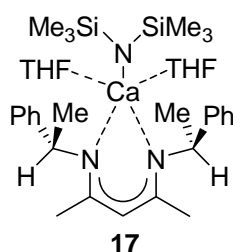


Spartein

Zunächst wurde die DMAT_2Ca -katalysierte Hydrosilylierung von Styrol mit Phenylsilan unter Zusatz von Spartein durchgeführt. Hierzu wurden 2,5 mol% DMAT_2Ca als Katalysator eingesetzt, dem äquimolare Mengen an Spartein zugesetzt wurden. Im Allgemeinen wurden die Katalysen, wie für die Hydrosilylierungsexperimente in Kapitel 2 beschrieben, durchgeführt. Die Reaktion verlief, wie auch schon für DMAT_2Ca ohne Spartein Zusatz, sauber, zügig und perfekt regioselektiv. Aufarbeitung des erhaltenen Silans zum korrespondierenden 1-Phenyl-Ethanol mit Hilfe der Tamao-Fleming-Oxidation und anschließende Messung des Enantiomerenüberschusses durch ^1H NMR Messung des Alkohols in Gegenwart der Lanthanoid Shift Reagenz ergab einen *ee* von 0 %. Ein Grund für das völlige Ausbleiben der Enantioselektivität könnte das Ausbleiben der Koordination des Sparteins an das Calciumatom sein. Daher wurde in einem NMR-Experiment DMAT_2Ca mit äquimolarer Menge an Spartein versetzt. Im ^1H NMR-Spektrum konnte keine Veränderung der Signale im Gegensatz zu den Einzelspektren beobachtet werden. Das gleiche Experiment wurde ebenfalls für $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ durchgeführt. Auch hier konnte keine Änderung gegenüber den Spektren der isolierten Substanzen beobachtet werden. Daher ist davon auszugehen, dass Spartein nicht an das Calciumatom koordiniert, denn das ^1H NMR-Spektrum des $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ reagiert normalerweise sehr empfindlich auf Veränderungen in der Koordinationssphäre des Calciums. Für den DMAT -Liganden wurde zuvor der eindeutige Einfluss des chiralen Ph-BOX-Liganden auf das ^1H NMR-Spektrum des koordinierten Liganden gezeigt.

Chiraler symmetrischer (nacnac) $\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2$ Komplex 17

Der chirale heteroleptische Calciumkomplex **17** wurde als nächstes in der katalytischen Hydrosilylierung von Styrol mit Phenylsilan getestet.



Wie bei der Synthese des Komplexes bereits beschrieben, steht dieser Komplex im Schlenk-Gleichgewicht mit den beiden möglichen homoleptischen Komplexen. Da bekannt ist, dass $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ auch ein effektiver Katalysator der angestrebten Umsetzung ist, wurde bei der Generierung des Katalysators durch Reaktion von 1,4 Äquivalenten nacnac-

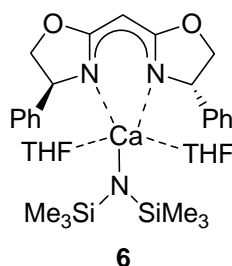
Ligand **15** mit 1 Äquivalent $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ darauf geachtet, dass nur noch Spuren von $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ neben dem gewünschten heteroleptischen Katalysator **17** und dem entsprechenden homoleptischen Komplex **18** zu finden waren. Zur Generierung des Katalysators wurde $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ mit 1,4 Äquivalenten des Liganden **15** umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionsmischung vollständig eingengt und am Hochvakuum $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ entfernt. Anschließend wurde der Katalysator in Benzol- d_6 gelöst und anhand des ^1H NMR-Spektrums die benötigte Menge an Substrat für eine 5 %ige Katalysatorladung bezogen auf die aktiven $\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2$ Einheiten berechnet. Nach 16 Stunden bei 50 °C war der Umsatz vollständig. Die Reaktion verlief sauber und regioselektiv. Messung des Enantiomerenüberschusses ergab einen *ee* von 9 %.

In einer Testkatalyse wurde der homoleptische Komplex **18** als Katalysator benutzt. Wie zu erwarten konnte nach 48 Stunden bei 50 °C kein Umsatz beobachtet werden.

Auf Katalyseexperimente mit dem heteroleptischen Komplex **20** des asymmetrischen chiralen *rac*-nacnac-Liganden wurde aufgrund der gegenüber Komplex **17** ungünstigeren Lage des Schlenk-Gleichgewichtes verzichtet.

(Ph-BOX)CaN(SiMe₃)₂·(THF)₂ **6**

Ein weiterer möglicher enantiomerenreiner Katalysator ist der heteroleptische Komplex **6**.

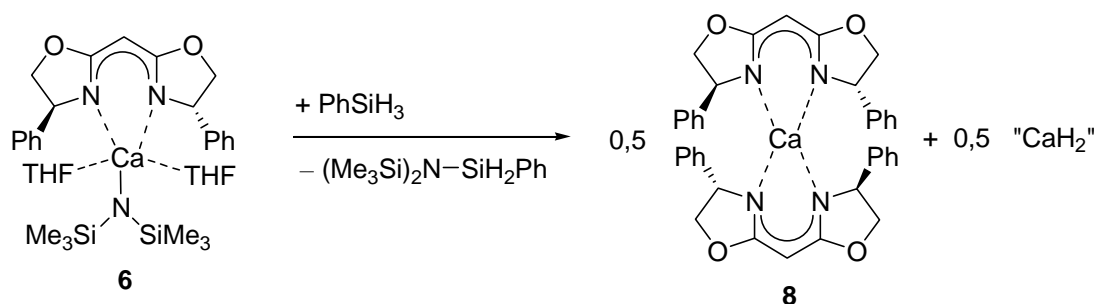


Da dieser in kristalliner Form vorliegt, wurde der Komplex direkt in kristalliner Form als Katalysator verwendet. Bei 2,5 % Katalysatorbeladung bezogen auf die katalytisch aktive $\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2$ Gruppe konnte nach 16 Stunden 50 °C vollständiger Umsatz beobachtet werden. Auch hierbei war der Reaktionsverlauf sauber und perfekt regioselektiv. Anschließende Messung des Enantiomerenüberschusses ergab einen *ee* von 5 %.

Nach lösen der Kristalle von **6** in Benzol- d_6 liegen im ^1H NMR-Spektrum circa 4% $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ vor. Da dieses ein sehr schneller Katalysator für die Hydrosilylierung von Styrol mit Phenylsilan ist, ist wahrscheinlich, dass ein Grossteil der Reaktion von $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ und nicht von Komplex **6** katalysiert wird. Um dieses zu verhindern, hat man zu den in Benzol- d_6 gelösten Kristallen von **6** noch zusätzlich 0,2 Äquivalente des Ph-BOX-Liganden gegeben. Nun waren nur noch Spuren von $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ im ^1H

NMR-Spektrum zu erkennen. Eine solche Mischung wurde ebenfalls als Katalysator in der Hydrosilylierung eingesetzt. Bei aus dem ^1H NMR-Spektrum berechneten 5 % Katalysatorbeladung bezogen auf die katalytisch aktive $\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2$ Gruppe konnte nach 16 Stunden bei 50 °C vollständiger Umsatz beobachtet werden. Erneut war der Reaktionsverlauf perfekt regioselektiv. Nach Aufarbeitung des Silans ergab die Messung des Enantiomerenüberschusses einen *ee* von 9 %.

Da die eingesetzten Katalysatoren sowohl im Falle des Komplexes **17** als auch für **6** nun kein homoleptisches $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mehr enthalten, können eventuelle Verunreinigung des Katalysators mit homoleptischen $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ nicht der Grund für so schlechte Enantiomerenüberschüsse sein. Das bedeutet, dass während der Katalyse eine Veränderung der katalytisch aktiven Spezies stattfindet. Um das zu Untersuchen wurde zunächst der heteroleptische Komplex **6** mit äquimolarer Menge an Phenylsilan umgesetzt.



Diese Reaktion findet als Initiierungsschritt der Katalyse statt. Es zeigte sich, dass sofort nach der Zugabe des Phenylsilans das Schlenk-Gleichgewicht vollständig auf der homoleptischen Seite lag. Damit ist die katalytisch aktive Spezies ein *in situ* generiertes homoleptisches Calciumhydrid. Eine solche Spezies kann natürlich nicht enantioselektiv katalysieren. Daher sind auch die schlechten Enantiomerenüberschüsse zu erklären.

3.5.2 Asymmetrische Hydroaminierung

Vor kurzem wurde von Hill *et al.* gezeigt, dass der heteroleptische $(\text{DIPP}_2\text{nacnac})\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2$ Komplex **7** ein effizienter Katalysator für die intramolekulare Hydroaminierung von Alkenen ist.^[12a] Es wurde folgender Mechanismus für die Hydroaminierung vorgeschlagen (Abb. 3. 24).

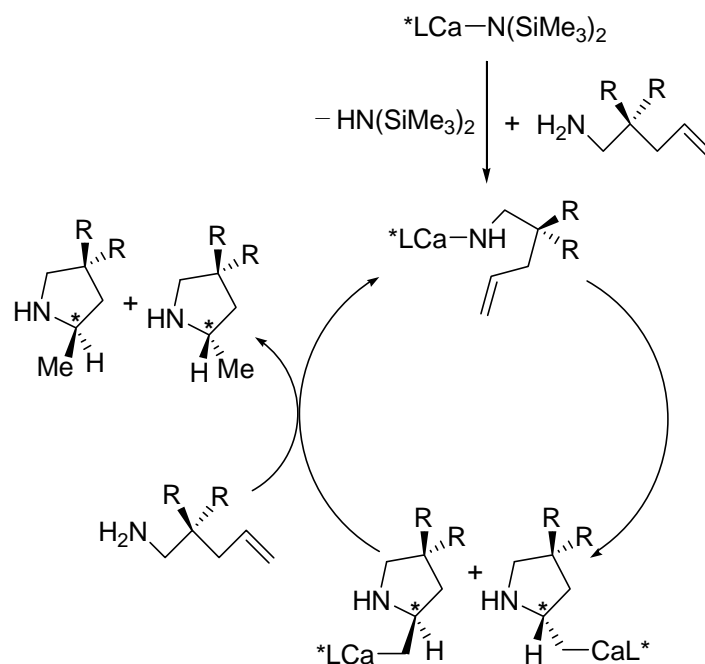
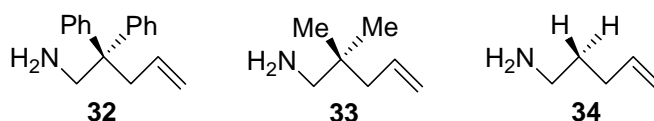


Abb. 3. 24: Von Hill *et al.* vorgeschlagener Mechanismus für die intramolekulare Hydroaminierung von Alkenen, L* meint den chiralen Liganden

Im ersten Schritt wird die $\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe von dem Amino-Alken Substrat protoniert. Nach Ringschluss und anschließender Protonierung wird das zyklische Amin freigesetzt. Wie aus dem Mechanismus deutlich wird, verläuft die Calcium katalysierte intramolekulare Hydroaminierung nicht über ein Calciumhydrid, welches sich als Schwierigkeit für die asymmetrische Hydrosilylierung rausstellte. Darüber hinaus wurde für die Hydroaminierung mit Calcium beschrieben, dass der heteroleptische Komplex **7** ein effizienter Katalysator für die Umsetzung von 1-Amino-pent-4-en ist, während der homoleptische $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ Komplex **2** in der Katalyse inaktiv ist. Die Inaktivität des homoleptischen Calciumkomplexes **2** würde die Kontrolle über das Schlenk-Gleichgewicht der chiralen heteroleptischen Calciumkomplexe weniger wichtig machen. Außerdem ist die asymmetrische Hydroaminierung mit Lanthanoiden etabliert^[35] und es wurden auch mit heteroleptischen BOX-Lanthanoid Komplexen sehr gute Enantiomerenüberschüsse erzielt.^[35]

Synthese der Aminopentene

Als Substrate wurden die drei Aminopentene **32**, **33** und **34** benutzt.



Für die beiden substituierten Aminopentene **32** und **33** konnte die folgende Syntheseroute benutzt werden (Abb. 3. 25).

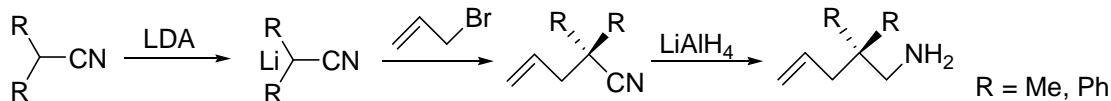


Abb. 3. 25: Syntheseroute für die Darstellung der substituierten Aminopentene

Die Synthese des Diphenylpentenamins wurde nach einer Vorschrift von Marks *et al.*^[9a] und die Synthese des Dimethylpentenamins nach einer Vorschrift von Hultsch *et al.*^[36] durchgeführt. Die Synthese des unsubstituierten Pentenamins **34** konnte auf diese Weise nicht realisiert werden. Obwohl nach verschiedenen Vorschriften gearbeitet wurde^[37,38] kam es bei der Umsetzung des lithiierten Acetonitrils mit Allylbromid immer zur mehrfachen Alkylierung des Acetonitrils. Daher wurde auf eine alternative Syntheseroute von Hultsch *et al.* zugegriffen (Abb. 3. 26).^[35f]

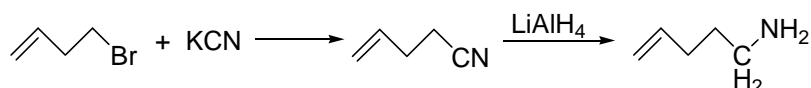
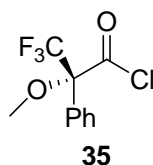


Abb. 3. 26: Syntheseroute für die Darstellung des unsubstituierten Aminopenten

Die abschließende Hydrierung mittels LiAlH₄ wurde nach einer Vorschrift von Widenhoefer *et al.* durchgeführt.^[39]

Katalysen

In generell wurde zu einer 0,1 M Lösung des Katalysators in Benzol-*d*₆ die benötigte Menge der Aminoalkene gegeben (10 mol% Katalysatorbeladung). Um die Umsatzraten verfolgen zu können, wurden in regelmäßigen Abständen Proben genommen und durch ¹H-NMR Spektroskopie analysiert. Nach vollständigem Umsatz (> 98 %) wurde die Reaktionlösung in Et₂O aufgenommen, durch eine kurze Silica Säule gefiltert und organisch aufgearbeitet. So konnte das gewünschte Pyrrolidin Produkt als farbloses Öl erhalten werden. Der Enantiomerenüberschuss wurde nach einer Vorschrift von Hultsch *et al.* bestimmt.^[35f] Hierbei wurden die erhaltenen Produkte durch Zugabe von Mosher'säurechlorid **35**^[40] in seine diastereomeren Mosher Amide umgewandelt und deren Analyse durch ¹⁹F NMR Spektroskopie bestimmt.



Der heteroleptische chirale Calciumkomplex (Ph-BOX)CaN(SiMe₃)₂·(THF)₂ **6** erzielte auch bei erhöhter Temperatur keinen Ringschluss des 1-Amino-pent-4-ens. Da Substituenten in 2-

Position des Aminoalkenes durch den Thorpe-Ingold Effekt großen Einfluss auf den Ringschluss ausüben,^[12a,41] wechselte man zu den substituierten Substraten. Mit 1-Amino-2,2-diphenyl-pent-4-en ergab sich nun mit Katalysator **6** sauberer und vollständiger Umsatz zum 2-Methyl-4,4-diphenylpyrrolidin bereits nach einer Stunde schon bei Raumtemperatur. Allerdings konnte nur ein sehr schlechter *ee* von 5 % beobachtet werden. Der bereits für die Hydrosilylierung beschriebene Zusatz von 0,2 Äquivalenten des (*S*)-Ph-BOX-Liganden, sowie der ebenfalls wie bereits für die asymmetrische Hydrosilylierung beschrieben durchgeführte, Einsatz des Katalysators **17** brachten keine nennenswerte Verbesserung der Enantiomerenüberschüsse, obschon auch hierbei die Katalysen ebenso sauber und zügig verliefen. Für die Katalyseexperimente mit Ligandzusatz lag der *ee* nun bei 6 %, für Katalysator **17** bei 10 %. Im völligen Gegensatz zur Umsetzung mit dem unsubstituierten Aminoalken, konnte beobachtet werden, dass der homoleptische $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ Komplex **2** ein sehr effektiver Katalysator für die Ringschlussreaktion des Diphenylaminoalkens ist. Bei 5 mol% Katalysatorbeladung konnte bei Raumtemperatur bereits nach einer Stunde vollständiger Umsatz beobachtet werden. Daher könnte in diesem Fall schlechte Kontrolle über das Schlenk-Gleichgewicht der katalytisch aktiven Spezies doch einen Einfluss auf die Enantioselektivität der Hydroaminierung haben. Dieses konnte durch äquimolare Umsetzungen von Katalysator und Substrat bestätigt werden.

Die Addition von einem Äquivalent 1-Amino-pent-4-en zu Komplex **6** ergab umgehend $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ und den homoleptischen $(\text{Ph-BOX})_2\text{Ca}$ Komplex **8**. Außerdem konnten breite Signale, wahrscheinlich von $\text{Ca}[\text{HNCH}_2\text{C}(\text{R})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]_2$, im ^1H NMR-Spektrum beobachtet werden. Es konnte kein Ringschlussprodukt gefunden werden. Die Inaktivität des Katalysators **6** in der Ringschlussreaktion von 1-Amino-pent-4-en kann also durch die vollständige Umwandlung des Katalysators **6** in die homoleptischen Komplexe erklärt werden. Denn für $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ ist die Inaktivität gegenüber diesem Substrat bekannt.^[12a] Genauso führte die Addition eines Äquivalents des 1-Amino-2,2-diphenyl-pent-4-ens zu einer Benzollösung des in Schlenk-Gleichgewicht stehenden Katalysators **6** zur Bildung von $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ und einem starken Anstieg der Signale des homoleptischen $(\text{Ph-BOX})_2\text{Ca}$ Komplexes **8** im ^1H NMR-Spektrum der Reaktionsmischung. Offensichtlich führt die Substitution des sterisch anspruchsvollen $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ Liganden in **6** durch die sterisch weniger anspruchsvollen Amide zu einer wesentlichen Verlagerung des Schlenk-Gleichgewichtes hin zur homoleptischen Seite. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch für den heteroleptischen $(\text{DIPP}_2\text{nacnac})\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2$ Komplex **7** gemacht.^[42] Zu diesen Ergebnissen passen auch die Beobachtungen der katalytischen Umsetzungen von 1-Amino-

2,2-dimethyl-pent-4-en. Es konnte für keinen der Katalysatoren vollständiger Umsatz beobachtet werden. Mit fortschreitender Reaktionsdauer konnten immer langsamere Umsatzraten beobachtet werden, im gleichen Maße stieg die Menge an homoleptischen Calciumkomplex an. Nach einer bestimmten Zeit war das Schlenk-Gleichgewicht komplett auf der homoleptischen Seite, wodurch die Umsetzung gestoppt wurde. Ähnliche Beobachtungen wurden auch in der katalytischen Umsetzung des 1-Amino-pent-4-ens mit dem heteroleptischen $(\text{DIPP}_2\text{nacnac})\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2$ Komplex **7** gemacht.^[12a] Es ist anzunehmen, das wie auch für das 1-Amino-pent-4-en der homoleptische $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ Komplex inaktiv gegenüber diesem Substrat ist. Der Austausch der Phenylsubstituenten gegen Dimethylsubstituenten hat einen großen Einfluss auf den Thorpe-Ingold Effekt.

Die äußerst schlechten *ee*-Werte können daher auch für die asymmetrische Hydroaminierung durch die Bildung beträchtlicher Mengen einer homoleptischen, katalytisch aktiven Calcium Spezies während der Katalyse erklärt werden.

3.6 Schlussfolgerung

Etliche unerwartete Schwierigkeiten tauchten bei der Synthese heteroleptischer, chiraler, enantiomerenreiner Organocalcium Reagenzien auf. So konnte der diastereomerenreine heteroleptische Benzylcalciumkomplex **13** *in situ* dargestellt und charakterisiert werden, aber er zersetzt sich *via* wahrscheinlicher zweiter Deprotonierung des Ph-BOX-Liganden durch die DMAT Gruppe (Abb. 3. 12). Durch Synthese des achiralen BOX-Liganden **14** und seiner Umsetzung mit DMAT_2Ca konnte gezeigt werden, dass gegen die Erwartungen die zweite Deprotonierung vermutlich nicht am benzyllischen Kohlenstoff des Liganden stattfindet. Zur Überprüfung des Verhaltens der Liganden gegenüber Magnesium konnte erstmalig der homoleptische DMAT_2Mg Komplex synthetisiert werden.

Die weniger reaktiven $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ Gruppen zeigen keine zweite Deprotonierung der BOX-Liganden. Daher konnten auf diesen Wege heteroleptische $\text{BOXCaN}(\text{SiMe}_3)_2$ Reagenzien synthetisiert werden, welche aber ausnahmslos im Schlenk-Gleichgewicht mit den homoleptischen Komplexen stehen. Trotzdem konnte mit der Kristallstruktur von Komplex **6** $(\text{Ph-BOX})\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2$ die Synthese und Struktur des ersten chiralen enantiomerenreinen Calciumreagenzes gezeigt werden. Die entsprechenden BOXMg Verbindungen wurden ebenfalls dargestellt, wobei gezeigt wurde, dass aufgrund von C-H- π Wechselwirkungen beim Ph-BOX-Liganden das Schlenk-Gleichgewicht vollständig auf der homoleptischen Seite liegt.

Des Weiteren wurden mit den Liganden **15**, **19** und **21**, abgesehen der Arbeiten von Fu *et al.* und Johnston *et al.*,^[13] die ersten klassischen chiralen β -Diketiminat-Liganden synthetisiert. Außer der *t*Butylnacnac-Ligand **21** werden auch diese durch die DMAT Funktionalität zweifach deprotoniert, in diesem Fall aber wahrscheinlich am benzyllischen Kohlenstoff. Auch für diese Liganden gilt das Schlenk-Gleichgewicht. Kein Schlenk-Gleichgewicht konnte einzig für Ligand **21** beobachtet werden, allerdings findet hier bei der Synthese der heteroleptischen Calciumkomplexe, welche über den Kaliumkomplex erfolgen muss, Racemisierung statt. Für den chiralen acnac-Liganden **16** konnte zweifache Deprotonierung sogar schon mit $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ beobachtet werden. Calciumkomplexe des fenchonbasierten Liganden **17** stehen ebenso im Schlenk-Gleichgewicht wie unerwarteterweise auch die des Trost-Liganden **29**, von welchem eine chirale enantiomerenreine Kristallstruktur des heteroleptischen Calciumkomplexes **30** gezeigt werden konnte.

Sowohl für die asymmetrische Hydrosilylierung als auch für die asymmetrische intramolekulare Hydroaminierung sind die beiden enantiomerenreinen Calciumkatalysatoren **6** und **17** effiziente und saubere Katalysatoren. Allerdings zeigen sie nur sehr geringe Enantiomerenüberschüsse. In beiden Fällen konnte durch Beeinflussung des Schlenk-Gleichgewichtes durch die Zugabe von zusätzlichen freien chiralen Liganden der Enantiomerenüberschuss leicht verbessert werden. Stöchiometrische Reaktionen zwischen dem chiralen Komplex **6** und den in den jeweiligen Katalysen benutzten Substraten zeigten, dass die Schlenk-Gleichgewichte für die jeweils tatsächlich katalytisch aktiven Spezies weit auf der homoleptischen Seite liegen, was jeweils die schlechten *ee* Werte erklärt. Im völligen Gegensatz zu bisherigen Annahmen^[12a] wurde der homoleptische $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ Komplex als sehr effizienter und sauberer Katalysator für die intramolekulare Hydroaminierung von 1-Amino-2,2-diphenyl-pent-4-en eingeführt. Seit Beendigung meiner praktischen Arbeit für diesen Teil der vorliegenden Arbeit sind weitere Publikationen über die intramolekulare Hydroaminierung mit heteroleptischen Calciumkomplexen erschienen.^[43] Diese zeigen, dass die intramolekulare Hydroaminierung durch Calciumkatalysatoren mittlerweile ein Forschungsgebiet von großem Interesse und rasantem Wachstum ist. Allerdings zeigt keine der Publikationen Möglichkeiten zur asymmetrischen Katalyse auf.

Diese ersten Versuche in der enantioselektiven Hydrosilylierung und Hydroaminierung durch Organocalcium Katalysatoren zeigen, dass zukünftige Forschung darauf gerichtet sein sollte einen chiralen Liganden zu finden der: 1. inert ist gegen die hohe Reaktivität von Calciumhydrid- oder Amid-Funktionalitäten und 2. effektiv heteroleptische Intermediate während Katalysezyklen gegen Ligandaustausch-Reaktionen stabilisiert.

3.7 Experimenteller Teil

Generelles. Alle Experimente wurden unter Argon und der Verwendung getrockneter Lösemittel sowie Schlenk Technik oder in der Glovebox (Unilab von MBraun) durchgeführt. Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert: Bis(2-Me₂N- α -Me₃Si-benzyl)calcium·(THF)₂ (DMAT₂Ca),^[1] Ca[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ **2**,^[15] (2-Me₂N- α -Me₃Si-benzyl)kalium (DMATK),^[1] Ligand **16**,^[20] 1-Amino-pent-4-en,^[35f,39] 1-Amino-2,2-diphenyl-pent-4-en^[9a] und 1-Amino-2,2-dimethyl-pent-4-en.^[36] Ligand **27** wurde freundlicherweise von Prof. S. Harder zur Verfügung gestellt. DIPPacnac und Mg[N(SiMe₃)₂]₂·(DME) wurden freundlicherweise von Dirk Piesik zur Verfügung gestellt. Alle anderen Ausgangsverbindungen sind kommerziell erhältlich und wurden vor Gebrauch über frisch geriebenen Calciumhydrid getrocknet. Die NMR-Spektren wurden mit Bruker DPX300 und DRX500 Geräten aufgenommen.

Synthese des *i*Pr-BOX-Liganden 1: Zu einer Lösung von *L*-Valinol (2,02 g; 19,6 mmol) in 80 ml Dichlormethan wurde das Diethylmalonimidat Dihydrochlorid (2,3 g; 9,95 mmol) gegeben. Die farblose Suspension wurde bei RT für 36 h gerührt. Anschließend hat man die Reaktionsmischung in 20 ml Wasser gelöst. Der farblose Niederschlag löst sich auf. Nun wurde die wässrige Phase dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden noch einmal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und vollständig eingeeengt. Das verbliebene farblose ölige Rohprodukt wurde durch eine „bulb-to-bulb“ Destillation gereinigt was das gewünschte Produkt als farblosen Feststoff ergab. (Ausbeute: 1,73 g; 7,26 mmol; 73 %) Das Produkt konnte charakterisiert werden durch Vergleich der NMR-Spektren mit Literaturdaten.^[44]

In situ Synthese von 3 / Synthese von 4: Ca[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ (76 mg, 0.15 mmol) wurde zu einer Lösung von *i*Pr-BOX **1** (36 mg, 0.15 mmol) in 0.5 mL Benzol-*d*₆ gegeben. Bei Raumtemperatur ergab sich schnelle und quantitative Bildung von **3**, was im Schlenk-Gleichgewicht mit **4** steht. Aus der leicht gelben Lösung fallen nach kurzer Zeit Kristalle von **4** aus. Charakterisierung **4**: ¹H NMR (300 MHz, Benzol-*d*₆, 20 °C): δ = 0.80 (d, ³*J*(H,H) = 7.6 Hz, 12H, CH₃), 0.82 (d, ³*J*(H,H) = 7.2 Hz, 12H, CH₃), 1.41 (m, 4H, THF) 1.82 (m, 4H, CH), 3.61-3.90 (m, 20H, CH₂-BOX, CH-BOX, THF), 4.31 (s, 2H, CH-backbone) ¹³C NMR (125 MHz, Benzol-*d*₆, 20 °C): δ = 14.3 (CH(CH₃)₂), 19.6 (CH(CH₃)₂), 25.7 (THF), 33.3 (CH(CH₃)₂), 53.4 (CH-backbone), 65.4 (CH₂O), 67.4 (THF), 68.2 (*i*PrCH), 172.3 (NCO)

Synthese von 6: Ca[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ (412 mg, 0.82 mmol) wurde zu einer Lösung von (*S*)-Ph-BOX **5** (250 mg, 0.82 mmol) in 3 mL Benzol gegeben. Nach 30 min rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung auf ca. das halbe Volumen konzentriert. Die Mischung wurde über Nacht auf 7 °C gekühlt, wobei **6** in Form leicht gelber Kristalle ausfiel. (Ausbeute: 330 mg, 0.51 mmol, 62%); ¹H NMR (300 MHz, Benzol-*d*₆, 20 °C): δ = 0.19 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 1.23 (m, 8H, THF), 3.30 (m, 4H, THF), 3.46 (m, 4H, THF), 3.80 (dd, ³*J*(H,H) = 7.9, 7.9 Hz, 2H, CH₂-BOX), 4.07 (t, ³*J*(H,H) = 8.3 Hz, 2H, CH₂-BOX), 4.79 (s, 1H, CH-backbone), 4.90 (dd, ³*J*(H,H) = 8.6, 8.6 Hz, 2H, PhCH), 7.02-7.25 (m, 10H, arom); ¹³C NMR (75 MHz, Benzol-*d*₆, 20 °C): δ = 1.4 (Me₃Si), 25.3 (THF), 55.0 (CH-backbone), 68.3 (THF), 68.5 (PhCH), 73.4 (CH₂O), C_{ar}: 126.6, 127.4, 128.9, 145.8, 173.4 (NCO); Elementaranalyse: C₃₃H₅₁CaN₃O₄Si₂, (650.04): ber.: C 60.98, H, 7.91; gef.: C 60.63, H 7.75

In situ Synthese von 8: Zugabe von Ca[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ (38 mg, 0.075 mmol) zu einer Lösung von (*S*)-Ph-BOX **5** (46 mg, 0.15mmol) in 0.5 mL Benzol-*d*₆ bei Raumtemperatur ergab schnelle und quantitative Bildung von **8**, was durch 2D-NMR Spektroskopie charakterisiert wurde. ¹H NMR (300 MHz, Benzol-*d*₆, 20 °C): δ = 1.43 (m, 8H, THF), 3.53 (m, 8H, THF), 3.63 (dd, ³*J*(H,H) = 7.5, 7.5 Hz, 4H, CH₂), 3.98 (t, ³*J*(H,H) = 8.0 Hz, 4H, CH₂), 4.37 (s, 2H, CH-backbone), 4.68 (dd, ³*J*(H,H) = 8.4, 8.4 Hz, 4H, PhCH), 6.89-7.20 (m, 20H, arom); ¹³C NMR (75 MHz, Benzol-*d*₆, 20 °C): δ = 25.8 (THF), 54.7 (CH-backbone), 67.9 (THF), 68.8 (PhCH), 75.2 (CH₂O), C_{ar}: 126.9, 127.0, 128.5, 146.5, 173.3 (NCO)

Synthese von 9: Zugabe von $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{DME})$ (79 mg, 0.15 mmol) zu einer Lösung von (*S*)-Ph-BOX **5** (46 mg, 0.15 mmol) in 0.5 mL Toluol- d_8 bei Raumtemperatur ergab sich schnelle vollständige Deprotonierung von **5** und Bildung von **9**. Das Schlenk-Gleichgewicht liegt vollständig auf der homoleptischen Seite. Das Konzentrieren der Reaktionsmischung führt zur Bildung von farblosen Kristallen. ^1H NMR (300 MHz, Benzol- d_6 , 20 °C): δ = 3.46 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8, 7.9 Hz, 4H, CH_2), 3.98 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 4H, CH_2), 4.50 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.9, 8.3 Hz, 4H, PhCH), 4.59 (s, 2H, CH-backbone), 6.84-7.12 (m, 20H, arom) ^{13}C NMR (75 MHz, Benzol- d_6 , 20 °C): δ = 54.1 (CH-backbone), 69.5 (PhCH), 75.7 (CH_2O), C_{ar} : 125.7, 126.8, 127.9, 146.1, 173.0 (NCO)

In situ Synthese von 11 / Synthese von 12: $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ca}(\text{THF})_2$ (59 mg, 0.12 mmol) wurde zu einer Lösung von *t*Bu-BOX **10** (31 mg, 0.12 mmol) in 0.5 mL Benzol- d_6 gegeben. Bei Raumtemperatur ergab sich schnelle und quantitative Bildung von **11**, was im Schlenk-Gleichgewicht mit den homoleptischen Verbindungen $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ und **12** (Verhältnis von ca. 2/1/1) steht. Das Konzentrieren der Reaktionsmischung führt zur Bildung von farblosen Kristallen von **12**. Charakterisierung **12**: ^1H NMR (300 MHz, Benzol- d_6 , 20 °C): δ = 0.82 (s, 18H, $(\text{CH}_3)_3$), 1.43 (m, 4H, THF), 3.58 (m, 4H, THF), 3.65-3.88 (m, 6H, CH_2 -BOX, CH-BOX), 4.48 (s, 1H, CH-backbone) ^{13}C NMR (125 MHz, Benzol- d_6 , 20 °C): δ = 25.8 (THF), 26.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 54.8 (CH-backbone), 66.9 (CH_2O), 67.8 (THF), 74.9 (*t*BuCH), 173.3 (NCO)

Synthese von DMAT_2Mg : Zu einer auf -50 °C gekühlten orangen Lösung von DMATK (3,22 g; 13,13 mmol) in 20 ml THF wurden 25 ml einer 0,25 M Lösung von MgBr_2 in THF gegeben (6,25 mmol). Sofort begann Niederschlag auszufallen und die Farbe der Reaktionsmischung wechselte zu hellgelb. Nach 20 min erwärmte man auf RT und ließ noch weitere 16 h rühren. Dann wurde das THF vollständig entfernt und der verbliebene gelbe Feststoff dreimal mit Benzol extrahiert. Die vereinigten Benzolphasen wurden vollständig eingeeengt und der verbliebene Feststoff zur Kristallisation in heißem Hexan gelöst und anschließend langsam auf -27 °C abgekühlt. Das gewünschte Produkt konnte in Form gelber Kristalle erhalten werden. (Ausbeute: 1,45 g; 3,31 mmol 53 %) ^1H NMR (300 MHz, Benzol- d_6 , 20 °C): δ = 0.35 + 0.43 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ Diastereomer a + b), 0.81 (s, 1H, CH), 1.47-2.25 (sehr breites Signal, 6H, NMe_2), 6.47 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.0 Hz, 1H, arom), 6.68 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz, 1H, arom), 6.98 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, 1H, arom), 7.46 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.7 Hz, 1H, arom) ^{13}C NMR (125 MHz, Benzol- d_6 , 20 °C): Diastereomer A: δ = 2.6 (Me_3Si), 20.4 (CH), 46.0 (NMe_2), C_{ar} : 117.9, 118.3, 119.9, 126.7, 128.1, 146.3 Diastereomer B: δ = 2.7 (Me_3Si), 21.6 (CH), 46.6 (NMe_2), C_{ar} : 117.9, 118.3, 120.2, 126.8, 128.3, 147.2

In situ Synthese von 13: (*S*)-Ph-BOX **5** (23 mg, 0.075 mmol) wurde zu einer Lösung von $(\text{DMAT})_2\text{Ca} \cdot (\text{THF})_2$ (45 mg, 0.075 mmol) in 0.5 mL Benzol- d_6 gegeben. Dieses führte zur sauberen Bildung des heteroleptischen Komplexes **13** welcher vollständig durch 2D-NMR spektroskopische Methoden charakterisiert werden konnte. Hierbei konnte nur ein Set von Signalen im ^1H NMR-Spektrum beobachtet werden. Die Methylgruppen des Me_2N -Substituenten sind diastereotop bei 20 °C. Gelöst in Benzol ist Komplex **13** in Gleichgewicht mit **2** und **8** (Verhältnis von ca. 4/1/1). In Lösung zersetzt sich **13** bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Tagen. ^1H NMR (500 MHz, Benzol- d_6 , 20 °C): δ = 0.19 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.88 (s, 1H, CHSiMe_3), 1.26 (m, 8H, THF), 2.11 (s, 3H, NMe_2), 2.52 (s, 3H, NMe_2), 3.31 (m, 8H, THF), 3.83 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, 2H, CH_2 -BOX), 4.03 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 8.5 Hz, 2H, CH_2 -BOX), 4.64 (s, 1H, CH-backbone), 4.21 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, 2H, PhCH-BOX), 6.46 (t, 1H, $^3J(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, arom), 6.85 (d, 1H, $^3J(\text{H,H})$ = 7.5 Hz, arom), 6.93-7.14 (m, 11H, arom) 7.33 (d, 1H, $^3J(\text{H,H})$ = 7.5 Hz, arom); ^{13}C NMR (125 MHz, Benzol- d_6 , 20 °C): δ = 2.6 (Me_3Si), 25.4 (THF), 44.3 (Me_2N), 44.8 (Me_2N), 44.8 (Me_3SiCH), 54.9 (CH-backbone), 67.2 (PhCH), 68.1 (THF), 72.5 (CH_2O), C_{ar} : 112.0, 120.4, 123.5, 126.7, 127.1, 127.7, 128.3, 136.2, 144.9, 147.8; 172.4 (NCO)

Synthese des BOX-Liganden 14: Zu einer Lösung von 2-Aminophenol (2,14 g; 19,6 mmol) in 80 ml Dichlormethan wurde das Diethylmalonimidat Dihydrochlorid (2,3 g; 9,95 mmol) gegeben. Die farblose Suspension wurde bei RT für 36 h gerührt. Anschließend hat man die Reaktionsmischung in 20 ml Wasser gelöst. Der farblose Niederschlag löst sich auf. Nun wurde die wässrige Phase dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen hat man noch einmal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und vollständig eingeeengt. Das Rohprodukt wurde in Benzol gelöst, wobei Verunreinigungen aus Benzol ausfallen und das gewünschte Produkt in Lösung bleibt. Abfiltrieren des Niederschlags und vollständiges Einengen der Mutterlauge ergibt **14** als dunkelgrünen Feststoff. (Ausbeute: 1,69 g; 6,77 mmol; 68 %) ^1H NMR (300 MHz, Benzol- d_6 , 20 °C): δ = 4.04 (s, 2H, CH_2 -backbone), 6.86-6.98 (m, 4H, arom) 7.07 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.7 Hz, 2H, arom) 7.60 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.6 Hz, 2H, arom) ^{13}C NMR: siehe Literaturdaten^[45]

Synthese des chiralen, symmetrischen nacnac-Ligand 15: 4-(1-Phenyl-ethylamino)-pent-3-en-2-on **16** (1,30 g; 6,39 mmol) wurde in 5 mL Dichlormethan gelöst. Eine Lösung von Triethyloxonium tetrafluoroborat (1,34 g; 7,03 mmol) in 3 mL Dichlormethan wurde langsam zugetropft. Nachdem die leicht gelbe Lösung für 12 h bei RT gerührt wurde, tropfte man langsam eine Lösung von (*S*)- α -Me-benzylamin (2,32 g, 19,1 mmol) in 5 mL Dichlormethan hinzu. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei RT gerührt. Danach wurden die Lösungsmittel vollständig eingeeengt und der verbliebene gelbe Rückstand wurde in Hexan aufgenommen und für 30 min gerührt. Der entstandene farblose Niederschlag wurde von der gelben Hexanlösung abgetrennt und in 30 mL Wasser, welches 340 mg KOH enthielt, gelöst. Die wässrige Phase wurde drei Mal mit je 30 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und vollständig eingeeengt. Der verbliebene Rückstand wurde in Ethanol gelöst und das gewünschte Produkt bei -27 °C als große farblose Nadeln auskristallisiert. (Ausbeute: 710 mg; 2,32 mmol; 36 %) ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 1.61 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.7 Hz, 6H, $\text{PhCH}(\text{CH}_3)$), 1.92 (s, 6H, CH_3 -backbone), 4.60 (s, 1H, CH -backbone), 4.79 (q, $^3J(\text{H,H})$ = 6.7 Hz, 2H, $\text{PhCH}(\text{CH}_3)$), 7.29-7.47 (m, 10H, arom), 11.9 (s, 1H, NH); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 21.3 (PhCHCH_3), 27.6 (CH_3 -backbone), 57.7 (PhCHCH_3), 96.9 (CH -backbone), C_{ar} : 127.9, 128.2, 130.2, 148.7; 161.5 ($\text{C}=\text{N}$); Elementaranalyse $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2$, (306.45): ber.: C 82.31, H 8.55; gef.: C 82.56, H 8.31

In situ Synthese von 17: Der chirale symmetrische Ligand **15** (92 mg, 0.30 mmol) wurde durch $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ (152 mg, 0.30 mmol) in 0.50 mL Benzol- d_6 deprotoniert. Nachdem die leicht gelbliche Lösung für 16 Stunden auf 50 °C erhitzt wurde, ist die Umsetzung vollständig. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt und der verbliebene leicht gelbe Rückstand wurde für eine Stunde bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Gelöst in Benzol ist **17** in Gleichgewicht mit den homoleptischen Verbindungen $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ und **18** (Verhältnis von ca. 4/1/1). **17**: ^1H NMR (300 MHz, Benzol- d_6 , 20 °C): δ = 0.24 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.28 (m, 8H, THF), 1.55 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.6 Hz, 6H, $\text{PhCH}(\text{CH}_3)$), 1.83 (s, 6H, CH_3 -backbone), 3.49 (m, 8H, THF), 4.41 (s, 1H, CH -backbone), 4.59 (q, $^3J(\text{H,H})$ = 6.6 Hz, 2H, $\text{PhCH}(\text{CH}_3)$), 7.04 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.4 Hz, 2H, p-H arom), 7.22 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.4 Hz, 4H, m-H arom), 7.37 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.4 Hz, 4H, o-H arom); ^{13}C NMR (75 MHz, Benzol- d_6 , 20 °C): δ = 5.9 (Me_3Si), 23.1 (PhCHCH_3), 25.1 (THF), 25.8 (CH_3 -backbone), 58.9 (PhCHCH_3), 69.6 (THF), 92.9 (CH -backbone), C_{ar} : 126.8, 127.0, 129.2, 148.2; 164.8 ($\text{C}=\text{N}$)

In situ Synthese von 18: $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ (76 mg, 0.15 mmol) wurde zu einer Lösung von **15** (92 mg, 0.30 mmol) in 0.50 mL Benzol- d_6 gegeben. 16 Stunden Erhitzen der leicht gelben Lösung auf 50 °C ergab den sauberen und quantitativen Umsatz zu **18**, was durch 2D-NMR Spektroskopie charakterisiert wurde. ^1H NMR (300 MHz, Benzol- d_6 , 20 °C): δ = 1.26 (m, 8H, THF), 1.51 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.7 Hz, 12H, $\text{PhCH}(\text{CH}_3)$), 1.72 (s, 12H, CH_3 -backbone), 3.47 (m, 8H, THF), 4.28 (s, 2H, CH -backbone), 4.47 (q, $^3J(\text{H,H})$ = 6.7 Hz, 4H,

PhCH(CH₃)), 7.01 (t, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 4H, p-H arom), 7.16 (t, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 8H, m-H arom), 7.26 (d, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 8H, o-H arom); ¹³C NMR (75 MHz, Benzol-*d*₆, 20 °C): δ = 23.2 (PhCHCH₃), 25.3 (THF), 26.2 (CH₃-backbone), 58.5 (PhCHCH₃), 68.7 (THF), 92.3 (CH-backbone), C_{ar}: 126.4, 126.7, 128.9, 148.5; 164.7 (C=N)

Synthese des chiralen, asymmetrischen nacnac-Ligand 19: 4-(2,6-Diisopropylanilin)-pent-3-en-2-on **16** (2,00 g; 7,72 mmol) wurde in 20 mL Chloroform gelöst. Eine Lösung von Triethyloxonium tetrafluoroborat (1,60 g; 8,48 mmol) in 4 mL Chloroform wurde langsam zugetropft. Nachdem die bräunliche Lösung für 24 h bei RT gerührt wurde, tropfte man langsam (*S*)-α-Me-benzylamin (2,80 g; 23,13 mmol) hinzu. Die Reaktionsmischung wurde für 48 h bei RT gerührt. Danach wurden die Lösungsmittel vollständig abgedampft und der verbliebene braune Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und mit 40 mL Wasser welches 480 mg KOH enthielt extrahiert. Die wässrige Phase wurde drei Mal mit je 40 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden einmal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und vollständig eingeeengt. Der verbliebene Rückstand wurde in Ethanol gelöst und bei -27 °C fiel das gewünschte Produkt als große farblose Nadeln kristallin aus. (Ausbeute: 1,18 g; 3,24 mmol; 42 %) ¹H NMR (300 MHz, Benzol-*d*₆, 20 °C): δ = 1.24-1.31 (m, 15H, (CH(CH₃)₂, PhCH(CH₃)), 1.58 (s, 3H, CH₃-backbone), 1.67 (s, 3H, CH₃-backbone), 3.22 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 4.36 (q, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 1H, PhCH(CH₃)), 4.69 (s, 1H, CH-backbone), 7.00-7.28 (m, 8H, arom), 11.6 (s, 1H, NH); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 19.4 (CH(CH₃)₂), 21.8 (PhCHCH₃), 22.8 (CH(CH₃)₂), 23.0 (CH(CH₃)₂), 24.4 (CH(CH₃)₂), 24.6 (CH(CH₃)₂), 25.3 (CH(CH₃)₂), 28.6 (CH₃-backbone), 28.8 (CH₃-backbone), 53.1 (PhCHCH₃), 94.6 (CH-backbone), C_{ar}: 123.3, 123.4, 123.5, 125.8, 127.1, 128.9, 138.1, 138.4, 146.5, 147.4; 155.1 (C=N), 166.9 (C=N)

In situ Synthese von 20: Der chirale asymmetrische Ligand **19** (54 mg, 0.15 mmol) wurde durch Ca[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ (76 mg, 0.15 mmol) in 0.50 mL Benzol-*d*₆ deprotoniert. Nachdem die leicht gelbliche Lösung für 16 Stunden auf 50 °C erhitzt wurde, ist die Umsetzung vollständig. **20** ist in Gleichgewicht mit den beiden homoleptischen Verbindungen. Daher ist eine saubere Zuordnung der ¹³C NMR-Signale nicht möglich. ¹H NMR (300 MHz, Benzol-*d*₆, 20 °C): δ = 0.24 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 1.19-1.24 (m, 12H, (CH(CH₃)₂), 1.33 (m, 8H, THF), 1.39 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, PhCH(CH₃)), 1.66 (s, 3H, CH₃-backbone), 1.73 (s, 3H, CH₃-backbone), 3.20 (sept, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 3.30 (sept, 2H, ³J(H,H) = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂), 4.63 (s, 1H, CH-backbone), 4.68 (q, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 1H, PhCH(CH₃)), 7.04-7.26 (m, 8H, arom)

Synthese von N-((*S*)-α-Me-benzyl)-2,2-dimethylpropionamid: Zu einer Mischung von (*S*)-α-Me-benzylamin (6,06 g; 50 mmol) und Triethylamin (5,06 g; 50 mmol) in 80 ml Dichlormethan wurde langsam eine Lösung von Pivaloylchlorid (6,03 g; 50 mmol) in 20 ml Dichlormethan zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde für 2 h refluxiert. Dann hat man die Reaktionsmischung in 100 ml Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und vollständig eingeeengt. Das gewünschte Produkt blieb als farbloser Feststoff zurück. (8,45 g, 41 mmol, 82 %) ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 1.16 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.43 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 3H, PhCH(CH₃)), 5.07 (q, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 1H, PhCH(CH₃)), 5.75 (s, 1H, NH), 7.18-7.33 (m, 5H, arom); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 21.9 (CHCH₃), 27.8 (CCH₃), 38.8 (CCH₃), 48.6 (PhCHCH₃), C_{ar}: 126.2, 127.4, 128.9, 143.7, 177.6 (C=O)

Synthese des chiralen, asymmetrischen tBunacnac-Liganden 21: Zu einer auf -78 °C gekühlten Mischung von 2-(2,6-Diisopropylphenylimino)-3,3-dimethylbutan (3,13 g; 12,1 mmol) und TMEDA (1,4 g; 12,1 mmol) in 12 ml Hexan wurden langsam 3,8 ml 3,17 M BuLi (12,1 mmol) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und für 16 h gerührt. Es entstand dicker farbloser Niederschlag. Zur auf 0 °C gekühlten Reaktionsmischung wurde eine Lösung von 1-Chloro-((*S*)-α-Me-benzylimino)-2,2-dimethylpropan in 10 ml Hexan zugetropft. Anschließend wurde für 2 h auf 65 °C erhitzt. Nach dieser Zeit wurden 15 ml

Wasser und 15 ml Diethylether hinzugefügt, wobei sich der Niederschlag vollständig löste. Die Phasen wurden getrennt die wässrige Phase noch einmal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und vollständig eingeeengt. Zur Reinigung wurden alle flüchtigen Nebenprodukte bei 150 °C am Hochvakuum abkondensiert. Das gewünschte Produkt blieb als gelbliches Öl zurück. (Ausbeute: 2,99 g; 6,7 mmol; 56 %) Aufgrund der Bildung von Tautomeren war es bislang nicht möglich die ^1H -, ^{13}C -NMR Spektren vollständig zu interpretieren.

Synthese von $\text{L}^{21}\text{K 23}$: Zu einer Lösung von L^{21}H (1,02 g; 2,28 mmol) in 10 ml THF wurde KH gegeben (0,14 g; 3,42 mmol). Die gelbe Suspension wurde für 16 h bei 50 °C gerührt und anschließend filtriert. Das THF wurde vollständig eingeeengt und der verbliebene Feststoff noch zweimal mit Pentan gewaschen. Das gewünschte Produkt wurde als hellgelber Feststoff erhalten. (Ausbeute: 0,91 g, 1,89 mmol; 83 %) ^1H NMR (300 MHz, THF- d_8 , 20 °C): δ = 0.98-1.24 (m, 33H, ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), $\text{PhCH}(\text{CH}_3$)), 3.39 (s, 1H, CH-backbone), 3.50-3.75 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.05 (q, $^3J(\text{H,H})$ = 6.3 Hz, 1H, $\text{PhCH}(\text{CH}_3)$), 6.51 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.5 Hz, 1H, arom), 6.81-7.04 (m, 3H, arom), 7.13 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.7 Hz, 2H, arom), 7.47 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, 2H, arom); ^{13}C NMR (75 MHz, THF- d_8 , 20 °C): δ = 24.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.1 (PhCHCH_3), 25.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.4 (CCH_3), 29.9 (CCH_3), 30.9 (CCH_3), 31.0 (CCH_3), 31.2 (CCH_3), 31.3 (CCH_3), 32.4 (CCH_3), 41.4 (CCH_3), 59.5 (PhCHCH_3), 77.1 (CH-backbone), C_{ar} : 117.4, 122.6, 122.9, 125.5, 128.1, 128.3, 129.1, 129.2, 141.7, 151.8, 155.4 (C=N), 164.3 (C=N)

Synthese von $\text{L}^{21}\text{CaI 24: 23}$ (914 mg; 1,89 mmol) und CaI_2 (554 mg; 1,89 mmol) wurden in 10 ml THF suspendiert und für 18 h bei RT gerührt. Danach hat man die Reaktionsmischung vollständig eingeeengt und mit Toluol extrahiert. Die Lösung wurde vollständig eingeeengt und zweimal mit Pentan gewaschen. Das gewünschte Produkt blieb als gelber Feststoff zurück. Aus einer Toluollösung, welche man mit dem zweifachen Volumen an Hexan überschichtete, konnten farblose Kristalle, geeignet für Kristallstrukturanalyse, erhalten werden. (Ausbeute: 787 mg; 1,29 mmol; 68 %) ^1H NMR (300 MHz, Benzol- d_6 , 20 °C): δ = 0.91 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.1 Hz, 3H, ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)), 1.13-1.51 (m, 31H, ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), $\text{PhCH}(\text{CH}_3$), THF), 1.76 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.4 Hz, 3H, ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)), 3.51 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.80 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.51 (s, 1H, CH-backbone), 5.63 (q, $^3J(\text{H,H})$ = 6.5 Hz, 1H, $\text{PhCH}(\text{CH}_3)$), 6.98-7.29 (m, 8H, arom), 7.35 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.5 Hz, 2H, arom) ^{13}C NMR (125 MHz, Benzol- d_6 , 20 °C): δ = 20.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.1 (PhCHCH_3), 22.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.2 (CCH_3), 28.8 (CCH_3), 29.4 (CCH_3), 31.9 (CCH_3), 34.8 (CCH_3), 34.9 (CCH_3), 36.4 (CCH_3), 41.6 (CCH_3), 58.7 (PhCHCH_3), 96.4 (CH-backbone), C_{ar} : 123.5, 123.7, 125.1, 127.9, 128.1, 128.3, 140.1, 140.9, 143.4, 157.1 (C=N), 163.5 (C=N)

In situ Synthese von 26: $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ (76 mg, 0.15 mmol) wurde zu einer Lösung von **16** (61 mg, 0.30 mmol) in 0.50 mL Benzol- d_6 gegeben. Bei Raumtemperatur ergab sich schnelle und quantitative Bildung von **26**. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt und der verbliebene leicht gelbe Rückstand wurde für eine Stunde bei 50 °C im Vakuum getrocknet. ^1H NMR (300 MHz, Benzol- d_6 , 20 °C): δ = 1.43 (m, 14H, THF, CH_3 -backbone), 1.72 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.8 Hz, 6H, $\text{PhCH}(\text{CH}_3)$), 2.28 (s, 6H, CH_3 -backbone), 3.56 (m, 8H, THF), 4.67 (m, 4H, CH-backbone, $\text{PhCH}(\text{CH}_3)$), 6.97-7.33 (m, 10H, arom) ^{13}C NMR (75 MHz, Benzol- d_6 , 20 °C): δ = 24.1 (PhCHCH_3), 26.1 (CH_3 -backbone), 28.7 (CH_3 -backbone), 59.4 (PhCHCH_3), 100.2 (CH-backbone), C_{ar} : 126.3, 126.9, 128.4, 147.9, 171.8 (C=N), 175.0 (C=O)

In situ Synthese von 28: $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ (38 mg, 0.075 mmol) wurde zu einer Lösung von **27** (22 mg, 0.075 mmol) in 0.50 mL Benzol- d_6 gegeben. Bei Raumtemperatur ergab sich schneller vollständiger Umsatz von **27** und Bildung von **28**. Das Schlenk-Gleichgewicht liegt vollständig auf der homoleptischen Seite. ^1H NMR (300 MHz, Benzol- d_6 , 20 °C): δ = 0.63 (s, 3H, CH_3), 1.01 (m, 1H, CH_2), 1.12-1.24 (m, 8H, CH_3 , CH_2 , THF), 1.33-

1.38 (m, 4H, CH_3 , CH_2), 1.50 (m, 1H, CH), 1.81 (br, 1H, CH_2), 1.94 (m, 1H, CH_2), 2.48 (b, 8H, CH_3 , NMe_2 , THF), 2.78 (br, 2H, CH_2 , Me_2NCH_2), 2.98 (br, 3H, NMe_2), 4.75 (d, $^3J(\text{H,H}) = 10.4$ Hz, 1H, Me_2NCH_2), 6.84-6.99 (m, 3H, arom), 7.67 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, 1H, arom) ^{13}C NMR (75 MHz, Benzol- d_6 , 20 °C): $\delta = 19.6$ (CH_3), 24.9 (CH_3), 25.5 (CH_3), 26.9 (CH_2), 31.4 (NCH_3), 35.1 (NCH_3), 40.7 (CH_2), 44.1 (CH_2), 52.2 (CH_2), 54.5 (CH), 65.9 (C), 67.4 (C), 89.3 (OC), C_{ar} : 123.2, 125.4, 128.5, 134.6, 137.8, 155.1,

Synthese von 30: $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ (95 mg, 0.188 mmol) wurde zu einer Lösung von **29** (60 mg, 0.094 mmol) in 0.50 mL Benzol- d_6 gegeben. Bei Raumtemperatur ergab sich schneller vollständiger Umsatz von **29**. Das Schlenk-Gleichgewicht liegt sehr weit auf der homoleptischen Seite. Das Konzentrieren der Reaktionsmischung führt zur Bildung von farblosen Kristallen von **30**. Aufgrund von starker Signalverbreiterung in den NMR-Spektren ist eine Interpretation dieser nicht möglich.

Katalyseexperimente zur Hydrosilylierung von Styrol

Die Katalysatoren wurden entweder in kristalliner Reinheit ($[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ca} \cdot (\text{THF})_2$ und **6**) oder als eine Mischung von Komplexen (**6/8** und **17/18**) eingesetzt. Die benötigte Menge an Katalysator wurde zu einer lösungsmittelfreien Mischung von PhSiH_3 und Styrol gegeben. Diese Lösung wurde gerührt und auf 50 °C erhitzt. Zu Beginn der Reaktion konnte normalerweise eine Rotfärbung beobachtet werden. Um die Umsatzraten verfolgen zu können wurden in regelmäßigen Abständen Proben genommen und durch ^1H -NMR Spektroskopie analysiert. Nach vollständigem Umsatz (> 98 %) wurden 5 mL Pentan zur Reaktionslösung gegeben. Dann wurde die Reaktionsmischung mit 1 mL konzentrierter HCl behandelt und die flüchtigen Substanzen entfernt, um (1-Phenyl-ethyl)(phenyl)silan als viskoses, hoch siedendes, farbloses Öl zu erhalten. Das Silan wurde in den korrespondierenden Alkohol 1-Phenylethanol durch oxidative Spaltung der Kohlenstoff-Silizium-Bindung mit Hilfe der Tamao-Fleming-Oxidation^[33] nach einer Literaturvorschrift durchgeführt.^[31] Danach wurde der Enantiomerenüberschuss durch ^1H NMR Messung des Alkohols in Gegenwart der Lanthanoid Shift Reagenz *tris*[3-(Heptafluoropropylhydroxymethylen)-(+)-camphorat]europium(III) und durch Messung der optischen Drehung bestimmt.

Katalyseexperiment 1:

Katalysator:	$\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ 2
Katalysatorbeladung:	2.5 mol%
Reaktionstemperatur:	50 °C
Reaktionsdauer:	1 h
Umsatz:	> 98 %
Enantiomerenüberschuss:	-

Katalyseexperiment 2:

Katalysator:	6
Katalysatorbeladung:	2.5 mol%
Reaktionstemperatur:	50 °C
Reaktionsdauer:	16 h
Umsatz:	> 98 %
Enantiomerenüberschuss:	5 % ee, S(-)

Katalyseexperiment 3:

Katalysator:	6/8 (1/1)
Katalysatorbeladung:	5 mol%
Reaktionstemperatur:	50 °C
Reaktionsdauer:	16 h

Umsatz: > 98 %
 Enantiomerenüberschuss: 9 % *ee*, *S*(-)

Katalyseexperiment 4:

Katalysator: **17/18** (1/1)
 Katalysatorbeladung: 5 mol%
 Reaktionstemperatur: 50 °C
 Reaktionsdauer: 16 h
 Umsatz: > 98 %
 Enantiomerenüberschuss: 9 % *ee*, *S*(-)

Katalyseexperimente zur intramolekularen Hydroaminierung von Aminoalkenen

Die Katalysatoren wurden entweder in kristalliner Reinheit ($[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ca} \cdot (\text{THF})_2$ und **6**) oder als eine Mischung von Komplexen (**6/8** und **17/18**) eingesetzt. Zu einer 0.1 M Lösung des Katalysators in Benzol-*d*₆ wurde die benötigte Menge der Aminoalkene gegeben. Um die Umsatzraten verfolgen zu können, wurden in regelmäßigen Abständen Proben genommen und durch ¹H-NMR Spektroskopie analysiert. Nach vollständigem Umsatz (> 98 %) wurde die Reaktionlösung in Et₂O aufgenommen, durch eine kurze Silica Säule filtriert und mit Wasser und gesättigter NaCl Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und am Vakuum die Lösungsmittel entfernt. Es blieb das Pyrrolidin Produkt als farbloses Öl zurück. Es konnte durch Vergleich der ¹H-NMR-Spektren mit Literatur Daten charakterisiert werden.^[12a] Der Enantiomerenüberschuss wurde durch die Umwandlung des Produktes in seine diastereomeren Mosher Amide und deren Analyse durch ¹⁹F NMR Spektroskopie bestimmt.^[35f]

Katalyseexperiment 1:

Substrat: 1-Amino-pent-4-en
 Katalysator: **6**
 Katalysatorbeladung: 10 mol%
 Reaktionstemperatur: 20 °C
 Reaktionsdauer: 84 h
 Umsatz: 4 %

Katalyseexperiment 2:

Substrat: 1-Amino-2,2-diphenyl-pent-4-en
 Katalysator: **6**
 Katalysatorbeladung: 10 mol%
 Reaktionstemperatur: 20 °C
 Reaktionsdauer: 1 h
 Umsatz: > 98 %
 Enantiomerenüberschuss: 5 % *ee*, *R*(+)

Katalyseexperiment 3:

Substrat: 1-Amino-2,2-diphenyl-pent-4-en
 Katalysator: **6/8** (1/1)
 Katalysatorbeladung: 10 mol%
 Reaktionstemperatur: 20 °C
 Reaktionsdauer: 2 h
 Umsatz: > 98 %

Enantiomerenüberschuss: 6 % *ee*, *R*(+)

Katalyseexperiment 4:

Substrat: 1-Amino-2,2-diphenyl-pent-4-en
 Katalysator: **17/18** (1/1)
 Katalysatorbeladung: 10 mol%
 Reaktionstemperatur: 20 °C
 Reaktionsdauer: 1 h
 Umsatz: > 98 %
 Enantiomerenüberschuss: 10 % *ee*, *R*(+)

Katalyseexperiment 5:

Substrat: 1-Amino-2,2-diphenyl-pent-4-en
 Katalysator: $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ **2**
 Katalysatorbeladung: 5 mol%
 Reaktionstemperatur: 20 °C
 Reaktionsdauer: 1 h
 Umsatz: > 98 %
 Enantiomerenüberschuss: -

Literaturverzeichnis

- [1] (a) Harder, S.; Feil, F.; Knoll, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4261. (b) Harder, S.; Feil, F.; Weeber, A. *Organometallics* **2001**, *20*, 1044. (c) Piesik, D. F.-J.; Häbe, K.; Harder, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5652.
- [2] (a) Kumaraswamy, G.; Sastry, M. N. V.; Jena, N. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8515. (b) Kumaraswamy, G.; Jena, N.; Sastry, M. N. V.; Padmaja, M.; Markondaiah, B. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 867. (c) Yamada, Y. M. A.; Shibasaki, M. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5561. (d) Kumaraswamy, G.; Sastry, M. N. V.; Jena, N.; Ravi Kumar, K.; Vairamani, M. *Tetrahedron Asym.* **2003**, *14*, 3797. (e) Suzuki, T.; Yamagiwa, N.; Matsuo, Y.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Shibasaki, M.; Noyori, R. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4669.
- [3] Saito, S.; Tsubogo, T.; Kobayashi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5364.
- [4] (a) Evans, D. A.; Woerpel, K. A.; Hinman, M. M.; Faul, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 726. (b) Corey, E. J.; Imai, N.; Zhang, H. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 728. Yoon, T. P.;
- [5] Lowenthal, R. E.; Abiko, A.; Masamune, S. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6005.
- [6] Jacobsen, E. N. *Science* **2003**, *299*, 1691.
- [7] Übersichten: (a) Desimoni, G.; Faita, G.; Jorgensen, K. A. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3561. (b) Rechavi, D.; Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3467. (c) Ghosh, A. K.; Mathivanan, P.; Cappiello, J. *Tetrahedron Asymmetry* **1998**, *9*, 1.
- [8] (a) Sibi, M. P.; Asano, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9708. (b) Schulze, V.; Hoffmann, R. W. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 337.
- [9] (a) Sukwon, H.; Tian, S.; Metz, M. V.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14768. (b) Hultsch, K. C. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 1819.

- [10] Übersicht: Bourget-Merle, L.; Lappert, M. F.; Severn, J. R. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031.
- [11] Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C.; Phomphrai, K. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6717.
- [12] (a) Crimmin, M. R.; Casely, I. J.; Hill, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2042. (b) Crimmin, M. R.; Barrett, A. G. M.; Hill, M. S.; Hitchcock, P. B.; Procopiou, P. A. *Organometallics* **2007**, *26*, 2953. (c) Crimmin, M. R.; Barrett, A. G. M.; Hill, M. S.; Procopiou, P. A. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 331. (d) Crimmin, M. R.; Barrett, A. G. M.; Hill, M. S.; Hitchcock, P. B.; Procopiou, P. A. *Organometallics* **2008**, *27*, 497.
- [13] (a) Cortright, S. B.; Johnston, J. N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 345. (b) Lo, M. M. C.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4572.
- [14] Denmark, S. E.; Stiff, C. M. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5875.
- [15] (a) Bradley, D. C.; Hursthouse, M. B.; Ibrahim, A. A.; Malik, K. M. A.; Motevalli, M.; Moseler, R.; Powell, H.; Runnacles, J. D.; Sullivan, A. C. *Polyhedron* **1990**, *9*, 2959. (b) Westerhausen, M.; Schwarz, W. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *604*, 127.
- [16] Westerhausen, M.; Schwarz, W. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *609*, 39.
- [17] Harder, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3430.
- [18] (a) Orzechowski, L.; Harder, S. *Organometallics* **2007**, *26*, 2144. (b) Orzechowski, L.; Jansen G.; Harder S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14676.
- [19] Stender, M.; Wright, R. J.; Eichler, B. E.; Prust, J.; Olmstead, M. M.; Roesky, H. W.; Power, P. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3465.
- [20] Lai, Y. C.; Chen, H. Y.; Hung, W. C.; Lin, C. C.; Hong, F. E. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9484.
- [21] Kuhn, N.; Fahl, J.; Fuchs, S.; Steimann, M. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 2108.
- [22] Takeda, N.; Hamaki, H.; Tokitoh, N. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 134.
- [23] El-Kaderi, H. M.; Heeg, M. J.; Winter, C. H. *Polyhedron* **2006**, *25*, 224. Budzelaar, P.
- [24] van Oort, A. B.; Orpen, A. G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1485.
- [25] (a) Vaughan, W. R.; Carlson, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 769. (b) Cunico, R. F.; Pandey, R. K. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5344.
- [26] Trost, B. M.; Ito, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12003.
- [27] (a) Trost, B. M.; Yeh, V. S. C.; Ito, H.; Bremeyer, N. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2621. (b) Xiao, Y.; Wang, Z.; Ding, K. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3668. (c) Xiao, Y.; Wang, Z.; Ding, K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 128. (d) Trost, B. M.; Ito, H.; Silcoff, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3367. (e) Dodd, K.; Morton, D.; Worden, S.; Narquizian, R.; Nelson, A. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 337.
- [28] Übersichten: (a) Hoppe, D.; Hense, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2282. (b) O'Brien, P. *Chem. Commun.* **2008**, 655
- [29] (a) Gligorich, K. M.; Cummings, S. A.; Sigman, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14193. (b) Podhajsky, S. M.; Sigman, M. S. *Organometallics* **2007**, *26*, 5680. (c) Miura, M.; Enna, M.; Okuro, K.; Nomura, M. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4999.
- [30] Okamoto, Y.; Suzuki, K.; Kitayama, T.; Yuki, H.; Kageyama, H.; Miki, K.; Tanaka, N.; Kasai, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4618.
- [31] Lu, P. F.; Brard, L.; Li, Y.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7157.
- [32] Harder, S.; Brettar, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *45*, 3474.
- [33] (a) Tamao, K.; Ishida, N. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *269*, C37. (b) Fleming, I.; Henning, R.; Plaut, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 29.
- [34] Friebolin, H. *Ein- und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 331.
- [35] (a) Giardello, M. A.; Conticello, V. P.; Brard, L.; Gagné, M. R.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10241. (b) Ryu, J. S.; Marks, T. J.; McDonald F. E.; *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4999. (c) Gribkov, D. V.; Hultzs, K. C. *Chem. Commun.* **2004**, 730. (d) Sukwon, H.; Kawaoka, A. M.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*,

15878. (e) Gribkov, D. V.; Hultzs, K. C.; Hampel, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3748.
- [36] Martinez, P. H.; Hultzs, K. C.; Hampel, F. *Chem. Commun.* **2006**, 2221.
- [37] Tamaru, Y.; Hojo, M.; Higashimura, H.; Yoshida Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3994.
- [38] Brandsma, L. *Preparative Polar Organometallic Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, **1990**, S. 162
- [39] Bender, C. F.; Widenhoefer, R. A. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2621.
- [40] (a) Ward, D. E.; Rhee, C. K. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7166. (b) Smith, P.M.; Thomas, E. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1* **2001**, 3465.
- [41] (a) Müller, T. E.; Beller, M. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675. (b) Nobis, M.; Drießen-Hölscher, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3983. (c) Seayad, J.; Tillack, A.; Hartung, C. G.; Beller, M. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 795. (d) Beller, M.; Breindl, C.; Eichberger, M.; Hartung, C. G.; Seayad, J.; Thiel, O. R.; Tillack, A.; Trauthwein, H. *Synlett* **2002**, 1579. (e) Pohlki, F.; Doye, S. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 104. (f) Bytschkov, I.; Doye, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 935. (g) Roesky, P. W.; Müller, T. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2708.
- [42] Avent, A. G.; Crimmin, M. R.; Hill, M. S.; Hitchcock, P. B. *Dalton Trans.* **2005**, 278.
- [43] (a) Datta, S.; Roesky, P. W.; Blechert, S. *Organometallics* **2007**, *26*, 4392. (b) Datta, S.; Gamer, M. T.; Roesky, P. W. *Organometallics* **2008**, *27*, 1207. (c) Barrett, A. G. M.; Crimmin, M. R.; Hill, M. S.; Hitchcock, P. B.; Kociok-Köhn, G.; Procopiou, P. A. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7366.
- [44] Müller, D.; Umbricht, G.; Weber, B.; Pfaltz A. *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 232.
- [45] Abbotto, A.; Bradamante, S.; Pagani, G. A. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1761.

4. Kapitel

Immobilisieren von Calcium Benzyl- und Amid-Derivaten an dehydroxylierter Kieselsäure

Einführung

Aus industrieller Sicht ist es äußerst wünschenswert, die oft sehr teuren auf Edelmetall basierenden Katalysatoren nicht nur aus dem Produkt zu entfernen, sondern sie darüber hinaus zurückzugewinnen und wiederzuverwenden. Ein weiterer aus ökonomischer Herangehensweise wichtiger Punkt einer katalysierten Reaktion ist die Möglichkeit einer kontinuierlichen Reaktionsführung. Nur dadurch kann eine konstante Produktion des gewünschten Produktes in immer gleicher Qualität, optimiert hinsichtlich ökonomischer Gesichtspunkte, gewährleistet werden. Diese Anforderungen werden am Besten durch heterogene Katalysatoren erfüllt. Aus diesem Grund sind auch 90 % der Katalysen in der chemischen Industrie basierend auf heterogenen Katalysatoren.^[1] Ein Problem der meisten heterogenen Katalysatoren ist ihre nicht genau definierte Oberfläche.^[2] So kann es an verschiedenen Stellen der Oberfläche zu unterschiedlichen Reaktivitäten kommen. Daher stellen auch mechanistische Studien an heterogenen Katalysatoren nach wie vor eine große Herausforderung dar. Die immense Wichtigkeit solcher Studien wurde durch die Vergabe des Nobelpreises des Jahres 2007 in Chemie an Gerhard Ertl für „die Studie chemischer Prozesse an Festkörper Oberflächen“ untermauert. Man kann beide Probleme deutlich reduzieren durch die Synthese heterogener Katalysatoren mit genau definierter Oberfläche, beispielsweise durch die Heterogenisierung homogener Katalysatoren. So kann die Festphasen-Immobilisierung molekularer Katalysatoren die Vorteile der homogenen Katalyse (bestimmbare Aktivität und Selektivität durch die Einstellung der Molekülstruktur) mit den beschriebenen Vorteilen der heterogenen Katalyse kombinieren.^[3]

Da die in Kapitel 2 der vorliegenden Arbeit gezeigte Hydrosilylierung durch Calciumkatalysatoren eine der allerersten Calciumkatalysierten Reaktionen überhaupt darstellt,^[4] ist es verständlich dass die Festphasen-Immobilisierung molekularer auf Calcium basierender Katalysatoren bisher noch nicht realisiert wurde. Die Entfernung und Rückgewinnung der eingesetzten Katalysatoren ist für Calcium zwar eher von sekundärem Interesse, Calcium ist weder giftig noch teuer, alle anderen Vorteile einer heterogenen Katalyse sind für Calciumkatalysatoren aber von gleicher Wichtigkeit. Ein weiterer großer Vorteil der Festphasen-Immobilisierung von Calciumkatalysatoren wäre die Möglichkeit das Schlenk-Gleichgewicht vollständig zu unterdrücken. So wäre während der Katalyse die katalytisch aktive Spezies an der Festphase fixiert. Dieses macht Ligandenaustausch, welcher vermutlich über einen assoziativen Mechanismus verläuft, unwahrscheinlich. Die Schwierigkeit dieses in der homogenen Katalyse zu gewährleisten wurde bereits in Kapitel 3 der vorliegenden Arbeit ausführlich diskutiert. So würde im Falle des Calciums die Immobilisierung der Katalysatoren wahrscheinlich sogar die Möglichkeit der gezielten Planung der katalytisch aktiven Spezies verbessern. Es würde nicht nur ein eventuelles Schlenk-Gleichgewicht, sondern auch die Ausbildung von Oligomeren oder größeren Calciumclustern während der Katalyse verhindern. Die genaue Struktur und Reaktivität des im Initiierungsschritt der Hydrosilylierung gebildeten „CaH₂“ ist weiterhin völlig unbekannt (siehe Kapitel 2) wo hingegen es für eine immobilisierte Katalyse genau definiert wäre. Möglicherweise könnten sogar sehr leicht, während der Katalyse auftretende Intermediate isoliert und charakterisiert und dadurch die Mechanismen der ablaufenden Katalysen weiter aufgeklärt werden.

Trägermaterialien mit OH Funktionalitäten würden sich für die Calciumchemie anbieten (Abb. 4. 1).

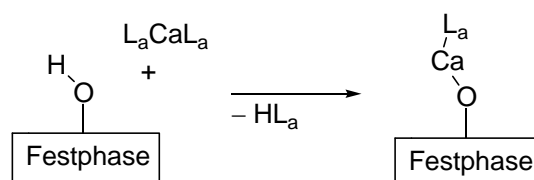


Abb. 4. 1: Mögliche Immobilisierung eines Calciumkatalysators; L_a meint den aktiven Rest

Ein homoleptischer Calciumkatalysator könnte mit der Festphase reagieren um so zu dem gewünschten heterogenen Calciumkatalysator zu gelangen. Bis(2-Me₂N- α -Me₃Si-benzyl)calcium·(THF)₂^[5] beziehungsweise Ca[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂^[6] wären zwei denkbare homoleptische Katalysatoren für solche Umsetzungen. Der Benzylcalciumkomplex ist bekanntermaßen katalytisch aktiv in der Polymerisation von Styrol^[5] und seine Aktivität in

der Hydrosilylierung ist in der vorliegenden Arbeit gezeigt worden. $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ ist katalytisch aktiv in der Hydrosilylierung und in der Hydroaminierung. Demgemäß könnte man durch Reaktion der Festphase mit beiden Katalysatoren theoretisch wohl definierte, auf Calcium basierende, Festphasenkatalysatoren für die Polymerisation von Styrol, die Hydrosilylierung von Alkenen, als auch für die intramolekulare Hydroaminierung synthetisieren.

Ergebnisse und Diskussion

Bei dem vorliegenden Kapitel handelt es sich um eine Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Dr. Régis M. Gauvin von der ENSC in Lille. Das Immobilisieren der Calciumkomplexe an der Festphase, sowie die Charakterisierung der Festphasen wurde von der Gruppe Gauvin durchgeführt.

4.1 Umsetzung von $\text{DMAT}_2\text{Ca} \cdot (\text{THF})_2$ mit $\text{SiO}_2\text{-700}$: Synthese und Charakterisierung

Als heterogener Träger wurde AEROSIL[®] 380 ($\text{SiO}_2\text{-700}$) von Degussa verwendet. Dies ist eine nicht poröse Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von $380 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer mittleren Größe der Primärteilchen von 7 nm . Auf der Oberfläche dieses Trägers befinden sich im Allgemeinen isolierte, vicinale und geminale Silanole (Abb. 4. 2).^[1]

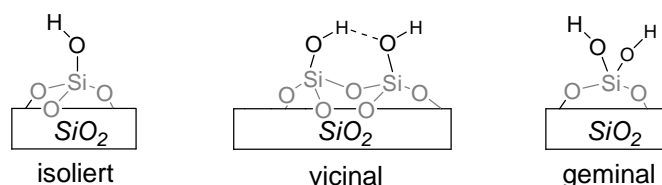


Abb. 4. 2: Drei mögliche Silanole auf der Trägeroberfläche.

Damit das Beladen der Oberfläche mit Calciumkomplexen möglichst sauber verläuft, sollte diese nur isolierte Silanole besitzen. Um das zu erreichen wurde die Kieselsäure unter Hochvakuum (10^{-6} hPa) auf $700 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Dieses führt zur Kondensation der Silanole was zur Bildung von Siloxanbrücken und Wasser führt (Abb. 4. 3).

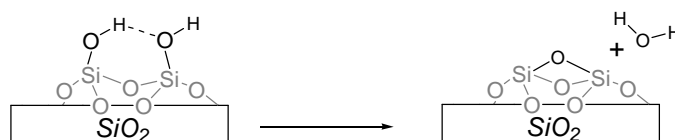


Abb. 4. 3: Partielle Dehydroxilierung des Silikats

Eine derartige partielle Dehydroxilierung führt dazu, dass sich hauptsächlich nur noch isolierte Silanole auf der Oberfläche befinden.^[7,8] Die so vorbehandelte Kieselsäure wurde mit

Bis(2-Me₂N- α -Me₃Si-benzyl)calcium \cdot (THF)₂ (DMAT₂Ca)^[5] umgesetzt. Hierzu ließ man DMAT₂Ca, welches zuvor nach einer Synthesevorschrift von Harder *et al.* synthetisiert wurde,^[5] für 16 Stunden bei Raumtemperatur mit der Festphase reagieren (Abb. 4. 4). Anschließend wusch man das erhaltene, nun gelbe, Produkt noch viermal mit Toluol. Beim Aussetzen des erhaltenen Produktes an Luft kann man sofortige Entfärbung erkennen.

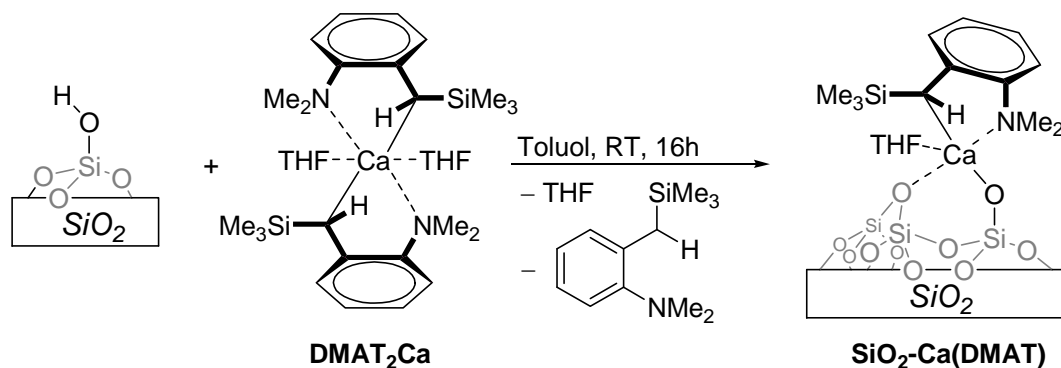


Abb. 4. 4: Darstellung von SiO₂-Ca(DMAT) durch Reaktion von SiO₂₋₇₀₀ mit DMAT₂Ca

Elementaranalyse des erhaltenen Produktes zeigt eine Calcium Beladung von 1,26 w%, was 0,55 Calcium pro nm² entspricht. Für die Ausgangsverbindung SiO₂₋₇₀₀ geht man von einer Silanolkonzentration von 1,1 Einheiten pro nm² aus.^[9] Daraus ist ersichtlich, dass nur *circa* die Hälfte der Silanole mit DMAT₂Ca zur gewünschten SiO₂-Ca(DMAT) Spezies reagiert haben. Ein solcher nicht vollständiger Umsatz könnte durch den großen sterischen Anspruch der DMAT-Gruppe erklärt werden. Dieser verhindert den Angriff von weiterem DMAT₂Ca und dessen effizienter Reaktion mit den verbleibenden Silanolen.^[8] Der Gehalt von Stickstoff und Kohlenstoff des Materials (0,50 beziehungsweise 8,01 w%) zeigt ein Stickstoff zu Calcium beziehungsweise Kohlenstoff zu Stickstoff Verhältnis von 1,15 und 18,51. Dieses passt zur Bildung einer [(\equiv SiO)Ca(DMAT) \cdot (THF)_{1,6}] Oberflächenspezies. Da DMAT₂Ca als DMAT₂Ca \cdot (THF)₂ vorliegt, bedeutet eine solche Stöchiometrie, dass der durchschnittliche sterische Anspruch der als Ligand fungierenden Silica Oberfläche etwas größer ist als der eines DMAT-Liganden. Daher ist die durchschnittlich geringere Anzahl an koordinierten THF Molekülen in SiO₂-Ca(DMAT) gegenüber DMAT₂Ca zu erklären.

Es wurde außerdem die Menge an freigesetztem DMATH bei der Reaktion von DMAT₂Ca mit in Benzol-*d*₆ suspendiertem SiO₂₋₇₀₀ durch ¹H NMR-Spektroskopie verfolgt. Die Konzentration an DMATH blieb von der ersten Messung an konstant, was auf eine sehr schnelle Reaktion hindeutet. Die Verwendung von Ferrocen als internen Standard erlaubte die Quantifizierung der Umsätze und ergab eine Calciumbeladung von 1,29 w%. Das untermauert die Annahme, dass als Hauptreaktion eine Protonierung der Calcium-Kohlenstoff-Bindung stattfindet und die angenommene Stöchiometrie korrekt ist.

Infrarot-Spektroskopie-Studien von $\text{SiO}_2\text{-Ca(DMAT)}$ zeigen, dass die Beladung tatsächlich stattgefunden hat (Abb. 4. 5).

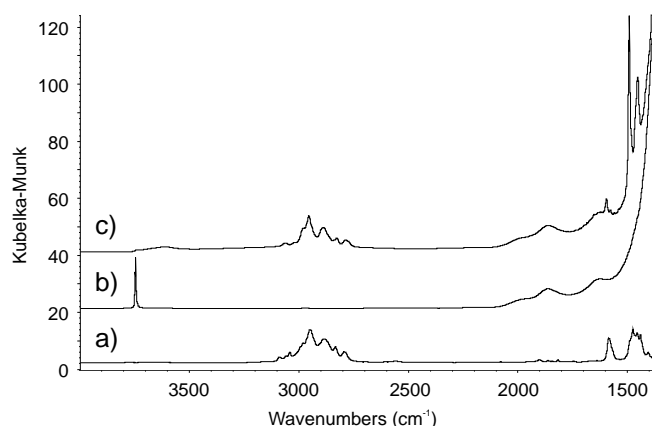


Abb. 4. 5: DRIFT-Spektren von: a) DMAT_2Ca b) SiO_{2-700} c) $\text{SiO}_2\text{-Ca(DMAT)}$

Das scharfe isolierte Silanol Signal bei 3747 cm^{-1} im SiO_{2-700} DRIFT-Spektrum b) ist im $\text{SiO}_2\text{-Ca(DMAT)}$ Spektrum c) nicht mehr vorhanden. Trotzdem zeigt das breite Signal geringer Intensität bei 3620 cm^{-1} das Vorhandensein verbleibender Silanole an. Dieses Ergebnis stimmt mit den Resultaten der Elementaranalyse überein: ungefähr jedes zweite Silanol ist mit Ca(DMAT) funktionalisiert. Die Signalverbreiterung ist wahrscheinlich auf Wechselwirkungen mit benachbarten $\text{SiO}_2\text{-Ca(DMAT)}$ Gruppen zurückzuführen.^[8a] Die $\nu(\text{sp}^2\text{ C-H})$ und $\nu(\text{sp}^3\text{ C-H})$ Signale bei $3097\text{-}3020\text{ cm}^{-1}$ beziehungsweise $2981\text{-}2785\text{ cm}^{-1}$ im Spektrum von $\text{SiO}_2\text{-Ca(DMAT)}$ sind, wie auch die Signale für den aromatischen Ring bei 1600 cm^{-1} beziehungsweise $1490\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ identisch zu dem DMAT_2Ca Spektrum a).

Des Weiteren wurden mit $\text{SiO}_2\text{-Ca(DMAT)}$ Festphasen NMR Studien durchgeführt. Diese Technik liefert besonders viele Informationen zur Umgebung des untersuchten Atoms: zum einen durch die chemische Verschiebung, zum anderen aber auch durch Korrelationen zwischen benachbarten Molekülen.

Abbildung 4. 6 a) zeigt das ^1H MAS Spektrum von $\text{SiO}_2\text{-Ca(DMAT)}$ aufgenommen auf einem 800 MHz-NMR-Spektrometer. Es weist einige charakteristische Signale für den Festphasenkatalysator auf: ein größeres, scharfes Signal bei 0,0 ppm für die SiMe_3 Gruppe, Signale bei 6,8 ppm für Protonen am Aromaten, ein Signal bei 2,6 ppm von den NMe Gruppen und sehr breite Signale zwischen 4 und 0,5 ppm, welche zu den THF Liganden und dem benzyllischen Proton gehören könnten.

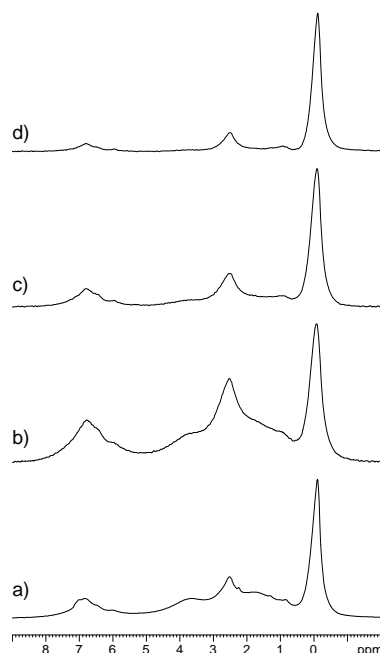


Abb. 4. 6: ^1H MAS NMR Spektrum von $\text{SiO}_2\text{-Ca(DMAT)}$ mit a) single-pulse Sequenz, und excitation/reconversion Impulsfolge von b) einer Rotor Periode, c) zwei Rotor Perioden und d) vier Rotor Perioden (800 MHz, 20 kHz Probenrotationsfrequenz, 64 Akkumulationen pro Spektrum außer für a) 16 Akkumulationen pro Spektrum. Die excitation/ revonversion Impulsfolge wurde gebildet aus back-to-back Impulsen von $2,1 \mu\text{sek}$. Spektren b-d) wurden mit BABA Impulsfolge aufgenommen.)

Die Festphasen gebundene Spezies enthält sowohl starre (DMAT) als auch mobile (THF) Einheiten, welche in ihrem Relaxationsverhalten stark unterschiedlich sein sollten. Daher sollte es möglich sein, die Signale zu filtern und gezielt eins der Fragmente zu betrachten. Die back-to-back (BABA) Impulsfolge^[10] bietet eine solche Möglichkeit, die Signale von mobilen Protonen gegenüber Signalen von Protonen in starren Konfigurationen herauszufiltern. Angewandt auf $\text{SiO}_2\text{-Ca(DMAT)}$ mit vier Rotor Perioden führt sie zu einem Spektrum in dem die THF Signale deutlich an Intensität verloren haben. Daher ergibt sich ein relativ sauberes Spektrum für die DMAT-Liganden: 6,8 und 6,0 ppm für die Protonen am Aromaten, 2,6 ppm für die NMe Gruppen, ein Signal bei 0,9 ppm für das benzyllische Proton und ein Signal bei 0,0 ppm für die Trimethylsilyl-Gruppe (Abb. 4. 6 d)). Die beiden Spektren Abbildung 4. 6 b) und c) besitzen eine mit 1 beziehungsweise 2 Rotor Perioden synchronisierte Sequenz, was zu einer intermediären Situation führt.

Um räumliche Nachbarschaften zwischen den Protonen in $\text{SiO}_2\text{-Ca(DMAT)}$ genauer zu bestimmen, kann man sich der Doppelquanten Korrelations-Spektroskopie (DQ-MAS) bedienen. Durch back-to-back Impulsfolge mit vier Rotor Zyklen erhält man ein Korrelationsspektrum, welches einige Signale außerhalb der Diagonalen zeigt (Abb. 4. 7).

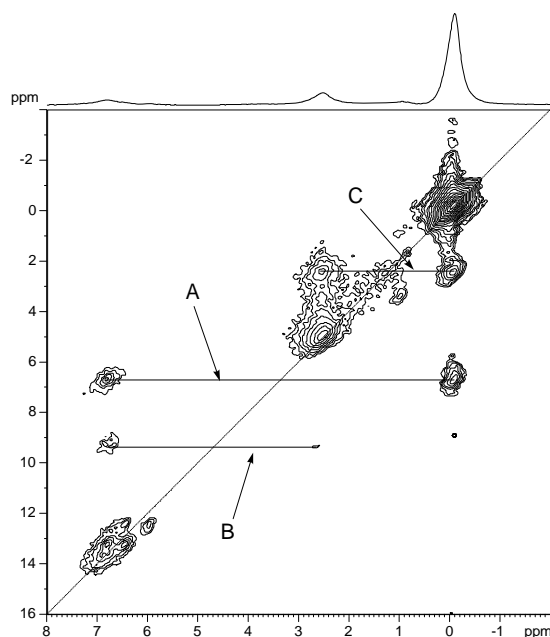


Abb. 4. 7: ^1H - ^1H 2D Doppelquanten MAS NMR Spektrum von SiO_2 -Ca(DMAT) mit einer excitation/reconversion Impulsfolge von vier Rotor Perioden (800 MHz, 20 kHz Probenrotationsfrequenz, Impulslänge 2,1 $\mu\text{sek.}$)

Die Signale des Aromaten bei 6,8 ppm zeigen Wechselwirkungen mit den Signalen bei 0,0 ppm (Wechselwirkung A) und bei 2,6 ppm (Wechselwirkung B). Die dritte Korrelation besteht zwischen den Signalen bei 2,6 ppm und 0,0 ppm (Wechselwirkung C). In Abbildung 4. 8 werden die Bezeichnungen und Zuordnungen verdeutlicht.

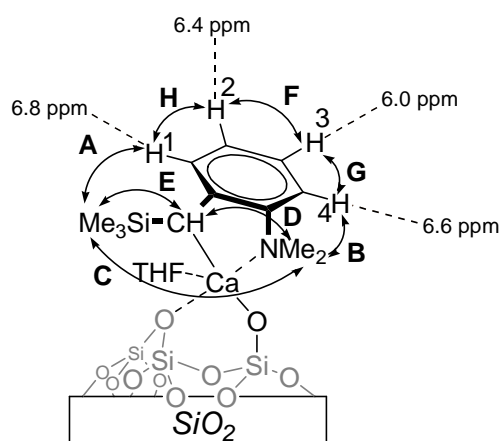


Abb. 4. 8: Zuordnungen und Wechselwirkungen aufgrund des DQ-MAS NMR Spektrums von SiO_2 -Ca(DMAT)

Passend zu den gemachten Zuordnungen gehören die Wechselwirkungen A beziehungsweise B zu den sich in räumlicher Nähe befindlichen aromatischen $H1$ und den SiMe_3 Protonen sowie den aromatischen $H4$ und den indifferenten NMe Gruppen. Für die Zuordnung der aromatischen Protonen siehe unten.

Die Wechselwirkung C zwischen der NMe_2 und der SiMe_3 Gruppe ist aufgrund der großen räumlichen Distanz dieser beider Gruppen so nicht zu erwarten (4 bis 5 Å laut Kristallstrukturanalyse^[5]). Sie wird aber verständlicher, wenn man bedenkt das im Gegensatz zu den Wechselwirkungen A und B eine große Anzahl an Protonen beteiligt ist (9 H der SiMe_3 Gruppe und 6 H der NMe_2 Gruppe). Wechselwirkungen mit THF werden nicht beobachtet. Das könnte verschiedene Gründe haben. Zum einen könnte eine starke Linienverbreiterung das Signal bis ins Spektrumrauschen abgestumpft haben. Zum anderen könnten die THF Moleküle auch zu mobil für effiziente Wechselwirkungen mit der gebundenen Spezies sein. Diese Erklärung würde auch zu den Befunden des mit BABA Impulsfolge gemessenen 1D Spektrums passen.

Eine Vergrößerung der Hochfeldregion des Spektrums zeigt zwei weitere, D beziehungsweise E bezeichnete, Wechselwirkungen. Bei diesen Wechselwirkungen handelt es sich um Korrelationen zwischen der NMe_2 - beziehungsweise SiMe_3 Gruppe und dem benzyllischen ArCHSiMe_3 Proton bei 0,9 ppm.

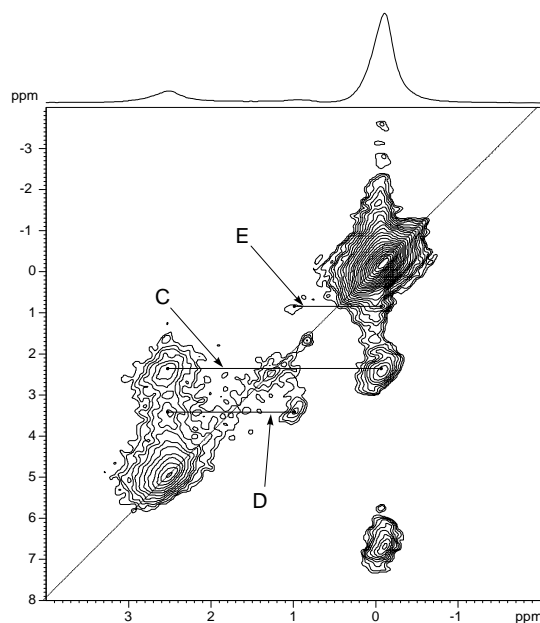


Abb. 4. 9: Vergrößerung des in Abbildung 4. 7 gezeigten ^1H - ^1H 2D Doppelquanten MAS NMR Spektrum von SiO_2 -Ca(DMAT)

Da keine Diagonalpeaks für das entsprechende Signal bei 0,9 ppm gefunden wurden, was auf ein isoliertes Proton hindeutet, und die chemische Verschiebung bei DMAT_2Ca in Lösung, für das benzyllische Proton ebenfalls bei 0,9 ppm liegt, ist es wahrscheinlich, dass es sich bei diesem Signal tatsächlich um das benzyllische Proton handelt.

Darüber hinaus erlauben Kreuzpeaks in der aromatischen Region des Spektrums die Zuordnung verschiedener Signale (Abb. 4. 10).

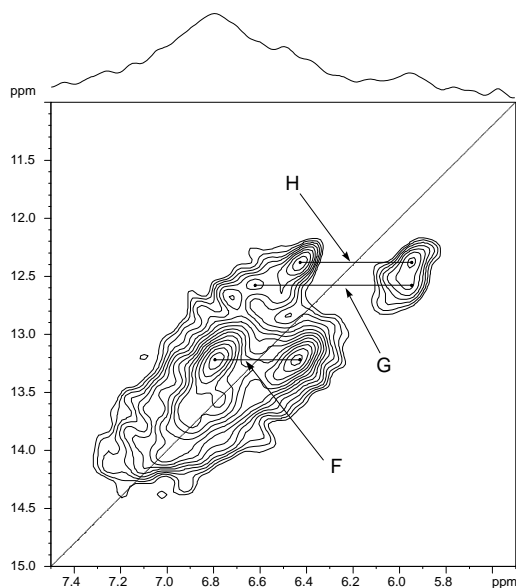


Abb. 4. 10: Vergrößerung der aromatischen Region des ^1H - ^1H 2D Doppelquanten MAS NMR Spektrum von $\text{SiO}_2\text{-Ca(DMAT)}$ aus Abbildung 4. 7

Insgesamt können drei Hauptkorrelationen außerhalb der Diagonalen beobachtet werden: F, zwischen 6,8 und 6,4 ppm, G, zwischen 6,6 und 6,0 ppm und H, zwischen 6,4 und 6,0 ppm. Bereits gezeigt wurde eine starke Wechselwirkung zwischen den Protonen bei 6,8 ppm und der SiMe_3 Gruppe (Wechselwirkung A). Außerdem eine breitere Korrelation (Wechselwirkung B, geringere Intensität) zwischen den aromatischen Protonen bei tiefem Feld 6,8-6,6 ppm und der NMe_2 Gruppe. Das erlaubt die Zuordnung des Signals bei 6,8 ppm als CH *ortho* zur CH- SiMe_3 Gruppe (*H1*) und das Signal bei 6,6 als *ortho* zur NMe_2 Einheit (*H4*). Die verbleibenden Signale können demnach aufgrund der drei interaromatischen Wechselwirkungen wie folgt zugeordnet werden: 6,4 ppm zu *H2* und 6,0 ppm zu *H3*.

In Abbildung 4. 11 sind die ^{13}C CP-MAS NMR Spektren von DMAT_2Ca a) und $\text{SiO}_2\text{-Ca(DMAT)}$ b) gezeigt.

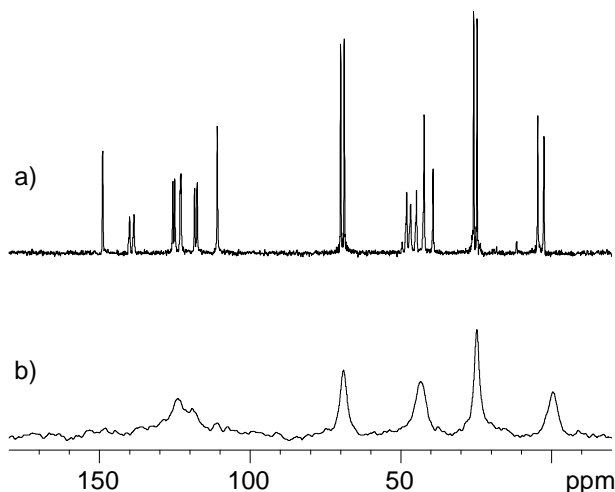


Abb. 4. 11: ^{13}C CP-MAS NMR Spektren von a) DMAT_2Ca (64 Akkumulationen) und b) $\text{SiO}_2\text{-Ca(DMAT)}$ (2560 Akkumulationen), bei 100,6 MHz mit einer Relaxationszeit von 5 s.

Im Falle von DMAT_2Ca besitzt das Spektrum scharfe, gut definierte Signale. Die beiden diastereotopen DMAT Einheiten zeigen deutlich zwei verschiedene Signale, wie auch die beiden, in ihrer Umgebung unterschiedlichen, THF Liganden. Die CH und NMe_2 Signale erscheinen in derselben Region, zwischen 40 und 46 ppm.

Das ^{13}C CP-MAS Spektrum von $\text{SiO}_2\text{-Ca(DMAT)}$ zeigt 5 unterschiedliche Resonanzen. Die aromatischen Kohlenstoffatome besitzen eine Resonanz im Bereich von 130-110 ppm. Im Gegensatz zu dem Spektrum von DMAT_2Ca können die beiden aromatischen Signale der quarternären Kohlenstoffe des DMAT bei tiefem Feld nicht beobachtet werden. Die koordinierten THF Moleküle geben zwei Signale, bei 69,0 (C_α) beziehungsweise 24,7 ppm (C_β). Die Signale für die Dimethylaminogruppe und das benzyliche Kohlenstoffatom können nicht unterschieden werden und erscheinen als breites Signal bei 43 ppm. Die Kohlenstoffatome der SiMe_3 Gruppe besitzen ein Signal bei 0 ppm was etwas weiter Richtung Hochfeld verschoben ist als in DMAT_2Ca .

Das ^1H - ^{13}C HETCOR-Spektrum von $\text{SiO}_2\text{-Ca(DMAT)}$ wurde aufgenommen um die Zuordnungen zu verfeinern beziehungsweise zu bestätigen (Abb. 4. 12).

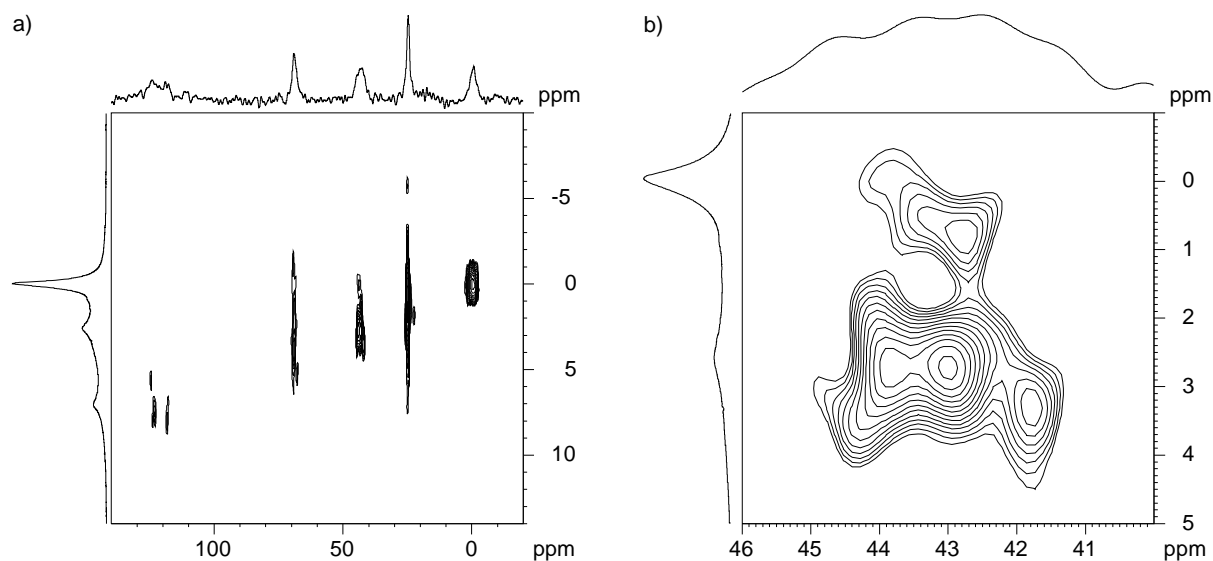


Abb. 4. 12: ^1H - ^{13}C HETCOR-Spektrum von $\text{SiO}_2\text{-Ca(DMAT)}$. Die CP Bedingungen sind identisch mit der Messung des ^{13}C CP-MAS NMR Spektrums in Abbildung 4. 11.

Die Pulsfrequenz besitzt eine Kreuzpolarisationskontaktzeit um Korrelationen von Kohlenstoffatomen mit benachbarten Protonen durch den Raum sichtbar zu machen. Daher zeigt das Spektrum Wechselwirkungen zwischen den Protonen und den Kohlenstoffatomen des aromatischen Rings, der α und β Methylengruppen des THF Moleküls (H-C Kopplung: 4,1-69,0 ppm, und 1,5-24,7 ppm) und der Trimethylsilylgruppe (H-C Kopplung: 0-0,5 ppm).

Wie in Abbildung 4. 12 b) zu sehen, zeigen die Signale der NMe₂- beziehungsweise der benzylichen CH Gruppe in der ¹³C Dimension diverse Kreuzkopplungen. Drei von ihnen deuten auf verschiedene NMe Einheiten mit unterschiedlichen Umgebungen hin ($\delta_{\text{H}}-\delta_{\text{C}}$ von: 3,3-41,8 ppm, 2,7-43,0 ppm und 2,7-43,8 ppm). Nur für den letzten Fall werden leichte Wechselwirkungen mit der SiMe₃ Gruppe detektiert, was eventuell ein Hinweis auf die tatsächliche Konfiguration der gebundenen Spezies sein könnte. Allerdings bleibt eine weiterführende Zuordnung bisher schwierig. Interessanterweise findet man eine Kreuzkopplung des benzylichen Protons bei 0,9 ppm mit einem Signal bei 42,7 ppm in der ¹³C Dimension, was genau den Erwartungen für eine CaCH Einheit entspricht.

4.2 Umsetzung von Ca[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ mit SiO₂₋₇₀₀: Synthese und Charakterisierung

Ca[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ [Ca[N(SiMe₃)₂]₂] wurde zusammen mit SiO₂₋₇₀₀ zur Reaktion in Pentan suspendiert. Nach 16 Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde das erhaltene cremefarbene Material noch fünf Mal mit Pentan gewaschen und anschließend unter Hochvakuum (10⁻⁶ hPa) getrocknet. Das Binden von Ca[N(SiMe₃)₂]₂ an SiO₂₋₇₀₀ sollte analog dem bereits bekannten Immobilisieren der Lanthanoidverbindungen Ln[N(SiMe₃)₂]₃ an SiO₂₋₇₀₀ verlaufen.^[8] Hierbei sollte durch Protolyse der Metall-Amid-Bindung durch ein Silanol eine einfach an die Oberfläche gebundene Spezies entstehen. Gleichzeitig reagiert freigesetztes Hexamethyldisilazan in der schon seit längerem bekannten Reaktion mit freien ≡Si-OH Einheiten zu ≡Si-O-SiMe₃ Gruppen und über intermediäres NH₂(SiMe₃) letztlich zu NH₃ (Abb. 4. 13).^[8,11]

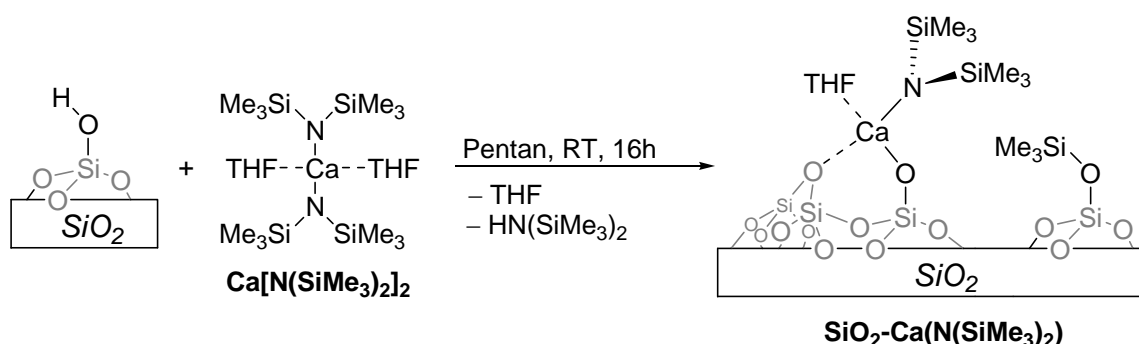


Abb. 4. 13: Darstellung von SiO₂-Ca(N(SiMe₃)₂) durch Reaktion von SiO₂₋₇₀₀ mit Ca[N(SiMe₃)₂]₂

Es ist eine in etwa Silanol freie Oberfläche zu erwarten. Die Elementaranalyse ergibt ein Calcium Anteil von 1,72 w% was einer Oberflächenbelegung von 0,75 Calcium pro nm² entspricht. Im Vergleich dazu beträgt dieser Wert für die entsprechenden Seltenen Erden Materialien 0,48 pro nm². Dieser Unterschied lässt sich vermutlich durch die deutlich kleinere Größe der Calciumderivate erklären (SiO₂-Ln(N(SiMe₃)₂)₂ gegenüber SiO₂-CaN(SiMe₃)₂).

Dadurch werden die umgebenden Silanole sterisch weniger stark gehindert und so wird die Metallierung der Trimethylsilylierung bevorzugt. Wahrscheinlich auch aus sterischen Gründen ist die Calciumbeladung leicht höher als in dem Falle des CaDMAT Komplexes. Das Stickstoff zu Calcium Verhältnis liegt mit 0,98 in dem für eine einfachgebundene Oberflächenspezies zu erwartenden Bereich. Der theoretische Wert hierfür liegt bei 1. Da SiO_{2-700} 1,1 OH pro nm^2 besitzt, wovon 0,75 an Calcium gebunden sind, bleibt also ein Anteil von 0,35 silylierten Silanolen ($\equiv\text{Si-O-SiMe}_3$ Gruppen) pro nm^2 . Wenn man dies bedenkt und weiß, dass das Kohlenstoff zu Calcium Verhältnis 12,1 beträgt, so ergibt sich ein THF Anteil von 1,3 THF pro Calciumatom. Daraus ergibt sich eine gebildete Oberflächenspezies, die man wie folgt formulieren kann: $[(\equiv\text{SiO})\text{Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2) \cdot (\text{THF})_{1,3}]$.

Infrarotspektroskopie zeigt den vollständigen Umsatz der isolierten Silanole. Das charakteristische scharfe Signal bei 3747 cm^{-1} ist in den Spektren von $\text{SiO}_2\text{-Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ nicht mehr vorhanden (Abb. 4. 14).

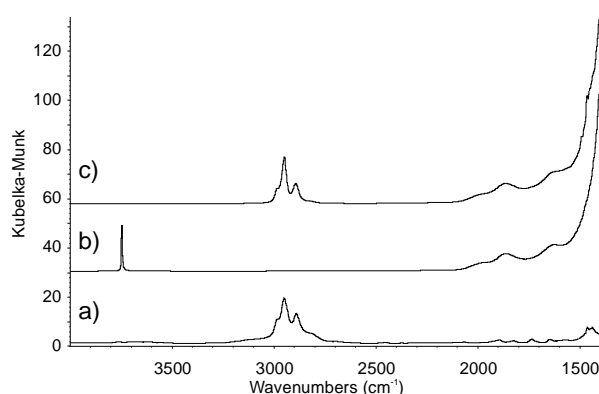


Abb. 4. 14: DRIFT Spektren von: a) $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$; b) SiO_{2-700} und c) $\text{SiO}_2\text{-Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$

In dem Spektrum der modifizierten Kieselsäure können Signale wie in dem Spektrum des $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ beobachtet werden ($\nu_{(\text{C-H})}$ bei $2980\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, und Signale bei 1480 cm^{-1}).

Wenn man die Infrarotspektren von $\text{SiO}_2\text{-Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ mit denen der entsprechenden Lanthanoidanaloga ($\text{SiO}_2\text{-Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$) vergleicht,^[8] so kann man interessanterweise feststellen, dass sie in der $\nu_{(\text{C-H})}$ Region bis auf eine Schulter bei 2980 cm^{-1} identisch sind. Die Schulter ist wahrscheinlich auf an Calcium koordiniertes THF zurückzuführen (Abb. 4. 15).

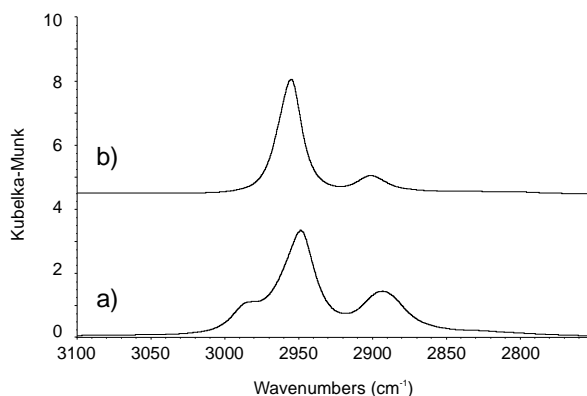


Abb. 4. 15: DRIFT Spektren von a) SiO₂-Ca(N(SiMe₃)₂) und b) SiO₂-Y(N(SiMe₃)₂)₂

Trotz der zwangsläufigen Freisetzung von NH₃ in der Silylierungsreaktion des Silanols kann keine N-H Bande detektiert werden. Dass bedeutet, dass kein koordiniertes NH₃ in diesem Material vorhanden ist und keine Reaktion zwischen NH₃ und der Calcium Silylamid Gruppe auftritt.

Das Festphasen NMR-Spektrum weist die zu erwartenden Signale auf (Abb. 4. 16). Das ¹H MAS NMR Spektrum zeigt im Hochfeldbereich ein scharfes Signal bei -0,73 ppm mit einer Schulter bei -0,57 ppm. Diese Signale können den Trimethylsilylgruppen der N(SiMe₃)₂- beziehungsweise der ≡Si-O-SiMe₃ Gruppe zugeordnet werden. Für die THF Liganden werden breite Banden bei 3,17 beziehungsweise 1,3 ppm beobachtet, wobei die letztere teilweise von den SiMe₃ Banden überdeckt wird.

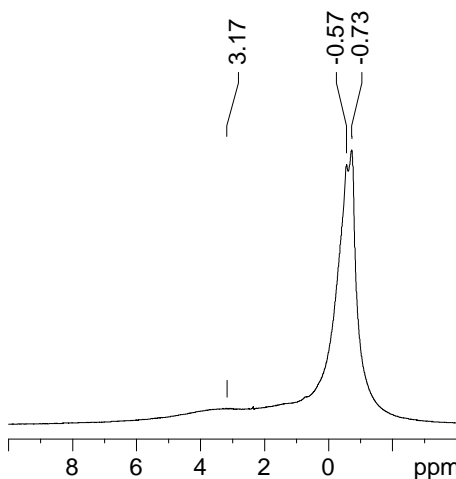


Abb. 4. 16: ¹H MAS NMR Spektrum von SiO₂-Ca(N(SiMe₃)₂) (400 MHz, 12,5 kHz Rotationsgeschwindigkeit, Relaxationszeit 5 s, 16 Akkumulationen)

In dem ¹³C CP-MAS NMR Spektrum findet man drei Hauptsignale bei 3,8; 24,8 beziehungsweise 69,5 ppm. Sie sind der SiMe₃ Gruppe beziehungsweise den β- und α-Kohlenstoffatomen der Calciumgebundenen THF Moleküle zuzuordnen. Eine Hochfeld

verschobene Schulter bei dem Signal der Trimethylsilylgruppe könnte ein Hinweis auf unterscheidbare Signale der beiden unterschiedlichen SiMe_3 Gruppen sein (Abb. 4. 17).

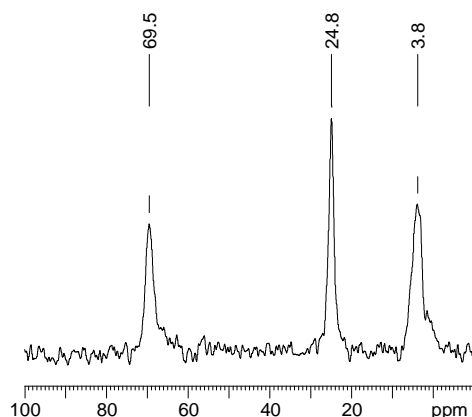
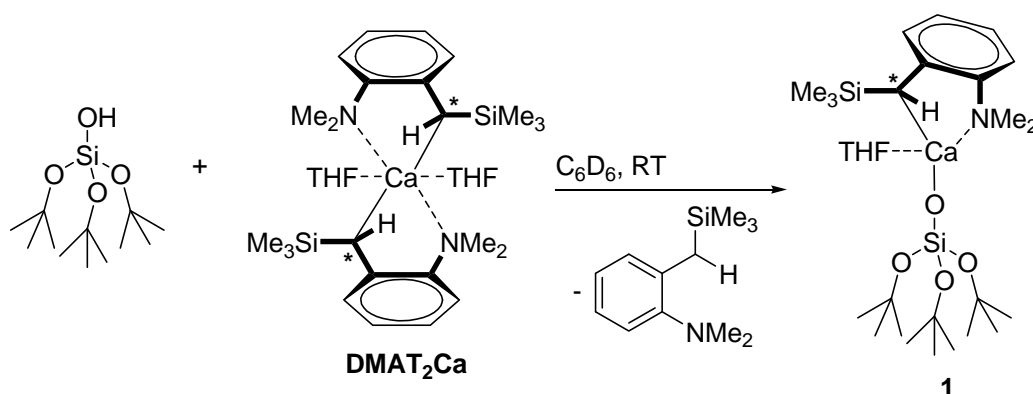


Abb. 4. 17: ^{13}C CP-MAS NMR Spektrum von $\text{SiO}_2\text{-Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ (100,6 MHz, 12,5 kHz Rotationsgeschwindigkeit, Relaxationszeit 5 s, 1024 Akkumulationen)

4.3 Untersuchungen an Modellverbindungen für die Oberflächenspezies

Molekulare Chemie zeichnet sich gegenüber Festphasen Chemie meistens durch schnellere und einfachere Charakterisierbarkeit der Produkte und ein leichteres Verständnis der Reaktionen aus. Daher ist es üblich molekulare Modellverbindungen, die die Oberfläche des Festphasenkatalysators imitieren sollen, zu synthetisieren.^[1] Beispielsweise werden metallorganische Verbindungen mit einem Modellliganden umgesetzt, was zu Modellkomplexen führt, die im Idealfall sogar mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden können. Diese dienen dann als Referenzmaterialien für die Oberflächenstruktur. Die reaktiven Funktionalitäten der Kieselsäure sind Silanole sowie Siloxanbrücken. Normalerweise benutzt man als Modellliganden Trialkylsilanole oder Silsesquioxane mit oligomeren Käfigstrukturen. Da es sich bei den funktionellen Gruppen der hier benutzten SiO_{2-700} Kieselsäure nach der entsprechenden Vorbehandlung hauptsächlich um isolierte Silanole handeln sollte, wurde sich für $(t\text{BuO})_3\text{SiOH}$ als Modellligand entschieden. Der Ligand wurde von der Arbeitsgruppe Gauvin freundlicherweise zur Verfügung gestellt.



Zunächst wurde der Ligand $(t\text{BuO})_3\text{SiOH}$ mit äquimolarer Menge an DMAT_2Ca umgesetzt. Bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden starke Signalverbreiterungen beobachtet. Daher ist eine abschließende Charakterisierung der entstehenden Spezies nicht möglich. Generell weisen starke Signalverbreiterungen in den NMR-Spektren auf starke dynamische Effekte hin. Dieses könnte auch hier der Fall sein. Obwohl keine exakte Charakterisierung der Produkte erfolgen konnte, war das Einstellen eines Schlenk-Gleichgewichtes des heteroleptischen Komplexes mit den beiden homoleptischen Komplexen doch offensichtlich ($2 \text{ LCaDMAT} \rightleftharpoons \text{L}_2\text{Ca} + \text{DMAT}_2\text{Ca}$). Nach äquimolarer Zugabe von DMAT_2Ca waren die Signale für die $(t\text{BuO})_3\text{SiO}^-$ Spezies sehr breit, aber Signale für DMAT_2Ca noch deutlich anwesend, was auf das Schlenk-Gleichgewicht schließen lässt. Das Gleichgewicht liegt weit auf der homoleptischen Seite.

Umsetzungen des Silanol Liganden mit $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ führten zu analogen Ergebnissen. Auch hier kam es zur Einstellung des Schlenk-Gleichgewichtes weit auf der homoleptischen Seite. Daher wurde versucht die homoleptische Verbindung gezielt darzustellen. Hierzu hat man ein Äquivalent $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit zwei Äquivalenten $(t\text{BuO})_3\text{SiOH}$ umgesetzt. Die Reaktion schien sauber zu verlaufen, wobei auch hier wegen starker Signalverbreiterung in den NMR-Spektren nur qualitative Aussagen machbar sind. Das entstandene Produkt ist selbst in Pentan sehr gut löslich. Dennoch konnten nach 20 Tagen bei Raumtemperatur aus einer sehr stark konzentrierten Pentan Lösung für die Kristallstrukturanalyse passende Kristalle von **2** erhalten werden (Abb. 4. 18).

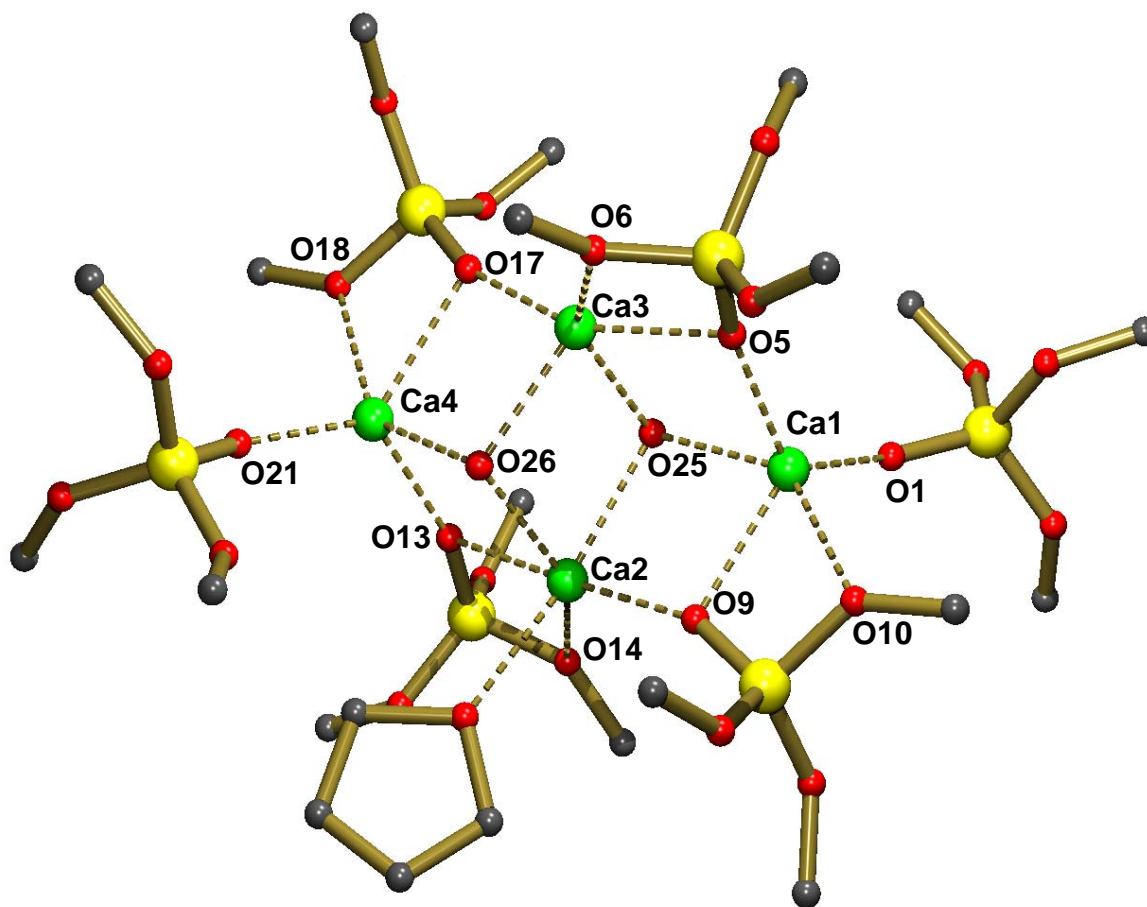


Abb. 4. 18: Kristallstruktur von **2**, die H-Atome sowie die CH₃-Gruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Ca1-O1 2,128(4); Ca1-O10 2,429(4); Ca1-O9 2,390(5); Ca1-O25 2,366(3); Ca2-O9 2,283(3); Ca2-O25 2,345(5); Ca3-O25 2,288(3); Ca4-O18 2,416(4); Ca4-O21 2,165(4); Ca4-O26 2,380(3)

Interessanterweise kristallisiert nicht das erwartete [(*t*BuO)₃SiO]₂Ca, sondern eine Verbindung der Zusammensetzung [(*t*BuO)₃SiO]₆Ca₄(OH)₂·(THF) aus. Dieses deutet zum einen, wie ebenfalls die NMR-Spektren, auf starke dynamische Effekte in Lösung, sowie die Bildung oligomerer Strukturen oder Clustern, hin. Zum anderen zeigt das Auskristallisieren der in den Cluster eingebundenen OH[−] teilweise Hydrolyse an. Der Grund dafür könnte Eintritt von Wasser während der besonders langen Kristallisation sein. Trotzdem ist dieses Ergebnis reproduzierbar.

In dem vorliegenden Komplex sind die Liganden auf zwei verschiedene Arten an die Calciumatome gebunden: 1) Nur terminal über R₃SiO[−] (η^1); 2) O[−] verbrückt und ROSi koordiniert intramolekular (η^2 , chelatisierend). In einem kürzlich publizierten Calciumsilsesquioxankomplex findet man auch Bindungen des Liganden an das Calcium über die beiden beschriebenen verschiedenen Bindungsarten (Abb. 4. 19).^[12] Daher ist von einer

eher komplizierten Bindungssituation an der Oberfläche des Festphasenkatalysators auszugehen.

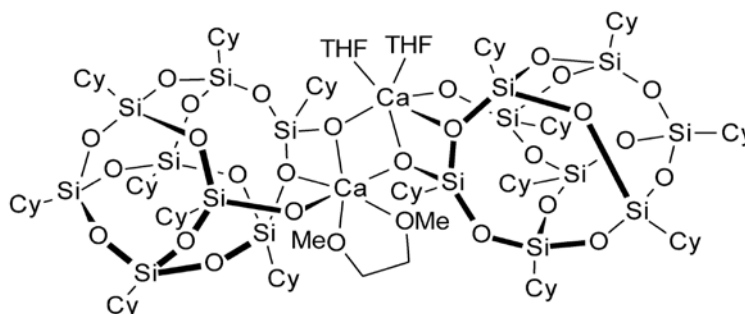
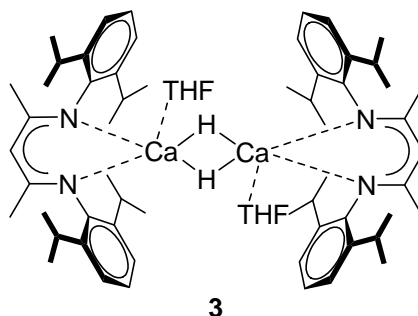


Abb. 4. 19: Kürzlich von Edelmann *et al.* publizierter Calciumsilsesquioxankomplex^[12]

Die Bindung der terminal an die Silanolgruppe gebundenen Calciumatome besitzen Bindungslängen von 2,133 bis 2,166 Å, und sind in guter Übereinstimmung mit den Bindungslängen der gleichen Art im Silsesquioxankomplex (2,165(4) – 2,174(4) Å).^[12] Die Bindungslängen zu verbrückenden Silanolgruppen variieren von 2,244 bis 2,451 Å in **2** und zwischen 2,233 und 2,349 Å in dem Calciumsilsesquioxankomplex und sind somit ein wenig länger, auch im Vergleich zu den verbrückenden Ca-O Bindungen in dem dimeren Calcium β -Diketiminatkomplex mit verbrückenden $(\text{Me}_3\text{SiO})^-$ Liganden (2,2509(19) – 2,2857(19) Å).^[13] Die Ca-OH Bindungen in Komplex **2** variieren von 2,271 bis 2,379 Å und sind damit länger als in dem kürzlich publizierten $[\text{DIPPhnacnacCa}(\text{OH}) \cdot (\text{THF})]_2$ Komplex mit durchschnittlich 2,220(2) Å.^[14] Die Bindungslängen der koordinativen Bindungen der Calciumatome zu den Siloxanbrücken variieren mit Werten zwischen 2,409 – 2,433 Å in **2** nur sehr gering und sind kürzer als in dem Calciumsilsesquioxankomplex (2,635(3) – 2,844(4) Å).^[12]

4.4 Synthese von $\text{SiO}_2\text{-CaH}$

Vor kurzem konnte von Harder *et al.* das erste lösliche Calciumhydrid **3** synthetisiert werden.^[15]



Dabei handelte es sich um eine dimere Struktur. Eine denkbare monomere Struktur konnte bisher nicht realisiert werden, wäre aber für Reaktivitätsstudien sicherlich sehr interessant.

Die Bildung eines Calciumhydrides an der Oberfläche des Festphasenkatalysators wäre daher von außerordentlichem Interesse, da in diesem Falle die Bildung einer dimeren Spezies, oder das Einstellen eines Schlenk-Gleichgewichtes unmöglich wären. Die Synthese des molekularen Calciumhydrids gelang durch die Umsetzung des $(\text{dippnacnac})\text{Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2) \cdot (\text{THF})$ Komplexes mit PhSiH_3 . Denkbar wäre es daher, die $\text{SiO}_2\text{-Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ Festphase mit PhSiH_3 umzusetzen, was zur Bildung eines an der Festphase gebundenen Calciumhydrids führen sollte. Genauso möglich sollte der Einsatz der $\text{SiO}_2\text{-Ca}(\text{DMAT})$ Festphase sein, da die Generierung des Hydrids mit dem DMAT-Liganden ebenso gut funktioniert. Allerdings kann sowohl für den $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden als auch für den DMAT-Liganden im Falle der molekularen Umsetzungen mit Phenylsilan jeweils eine durch Disproportionierungsreaktionen des Silans verunreinigte Reaktion beobachtet werden ($2 \text{ PhSiH}_3 \rightarrow \text{Ph}_2\text{SiH}_2 + \text{SiH}_4$, etc.).^[4] Erstaunlicherweise führt im Gegensatz dazu die Umsetzung von DMAT_2Ca mit H_2 zur sauberen Bildung von DMATH und vermutlich einer *in situ* generierten „ CaH_2 “ Spezies. Daher wurde $\text{SiO}_2\text{-Ca}(\text{DMAT})$ mit 20 bar H_2 umgesetzt um ein Festphasengebundenes Calciumhydrid zu synthetisieren (Abb. 4. 20).

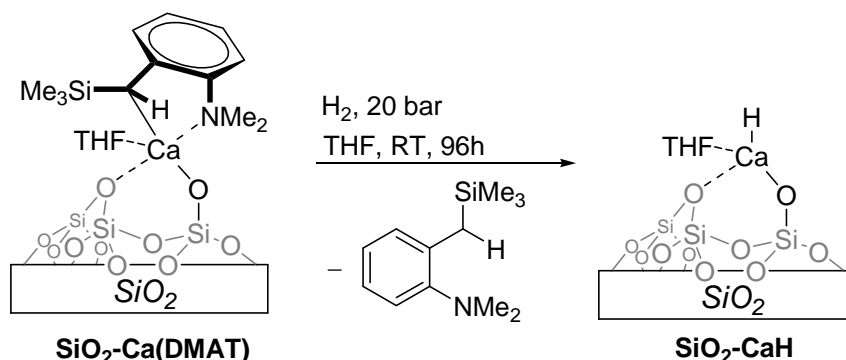


Abb. 4. 20: Darstellung von $\text{SiO}_2\text{-CaH}$ durch Reaktion von $\text{SiO}_2\text{-Ca}(\text{DMAT})$ mit H_2

Die nach der Behandlung mit H_2 erhaltene Festphase zeigt bei der Zugabe von H_2O deutliche Gasentwicklung, was auf eine Calciumhydridspezies hindeutet. Die Mutterlauge wurde isoliert und mittels GC/MS untersucht. Neben dem erwarteten DMATH als Hauptprodukt konnte auch 2- Me_2N -Toluol als Nebenprodukt detektiert werden. Zwei mögliche Ursachen für diesen Befund könnten sein: DMATH reagiert mit verbliebenen $\equiv\text{Si-O-H}$ Einheiten zu $\equiv\text{Si-O-SiMe}_3$ und 2- Me_2N -Toluol, eine Reaktion analog zu der für $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ beobachteten Reaktion,^[11] eine andere Möglichkeit wäre die Reaktion von $\equiv\text{Si-O-Ca-H}$ mit DMATH zu HSiMe_3 und einer benzylcalcium Spezies. Leider konnte bisher die synthetisierte $\text{SiO}_2\text{-CaH}$ Spezies noch nicht abschließend durch Infrarot- sowie Festphasen-NMR Spektroskopie charakterisiert werden. Ein Grund dafür ist, dass trotz mehrmaligen Waschen der Festphase

mit Hexan und THF noch immer DMATH ähnliche Spezies an der Oberfläche detektiert werden, welche einen erheblichen Teil der Spektren überlagern. Es könnte sein, dass DMATH relativ fest an die Festphase gebunden ist, da eine mögliche $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}-\text{H}$ Spezies nicht dimerisieren kann und daher weitere Koordinationsplätze offen sind für DMATH-Koordination. Dieses würde die Möglichkeit der Reaktion des mutmaßlich hochreaktiven, monomeren $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}-\text{H}$ mit DMATH wahrscheinlich erscheinen lassen. In den DRIFT-Spektren der $\text{SiO}_2\text{-Ca(DMAT)}$ Festphase vor der Behandlung mit H_2 kann man deutlich verbliebene Silanolanteile erkennen (Abb. 4. 5). Diese waren durch den besonders großen sterischen Anspruch des DMAT-Liganden für mögliche Reaktionen nicht zugänglich. Da die Hauptmenge an $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}-\text{DMAT}$ nun einer sterisch sehr viel weniger Anspruchsvollen $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}-\text{H}$ Einheit gewichen ist, werden die verbliebenen Silanole nun natürlich sehr gut zugänglich für eine Reaktion mit DMATH, was diese Möglichkeit ebenfalls plausibel erscheinen lässt.

4.5 Hydrosilylierung mit calciumbasierten Festphasenkatalysatoren

Die Reaktivität der beiden auf Calcium basierenden Festphasenkatalysatoren $\text{SiO}_2\text{-Ca(DMAT)}$, beziehungsweise $\text{SiO}_2\text{-Ca(N(SiMe}_3)_2)$ wurden in der, in Kapitel 2 der vorliegenden Arbeit ausführlich behandelten, Hydrosilylierung von Alkenen getestet (Abb. 4. 21).

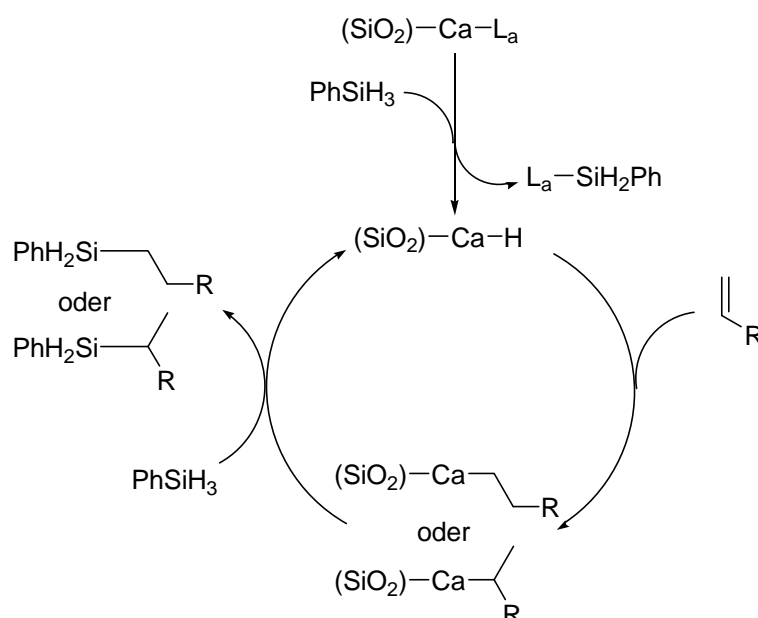


Abb. 4. 21: Katalytische Hydrosilylierung von Alkenen, SiO_2 meint die Festphase, L_a den aktiven Rest

Hierzu wurden die entsprechenden Materialien in $\text{Benzol-}d_6$ beziehungsweise $\text{THF-}d_8$ suspendiert und das Substrat (5 mol% Katalysatorbeladung bezogen auf aktive Reste) zugegeben. Nach guter Durchmischung des Reaktionsgemisches wurde jeweils eine Probe

genommen. Die Katalysen wurden bei 50 °C durchgeführt. Hierbei konnte normalerweise eine Rotfärbung beobachtet werden. Um die Umsatzraten verfolgen zu können wurden in regelmäßigen Abständen Proben genommen und durch ^1H -NMR-Spektroskopie und GC/MS untersucht. Um eine möglichst gute Vergleichbarkeit mit den molekularen Katalysatoren zu erzielen, wurden als Alkene Styrol, 1,1-Diphenylethylen (DPE) sowie Cyclohexadien gewählt. Des Weiteren wurde eine gleiche Katalysatorbeladung benutzt und bei den Silanen sich auf Phenylsilan beschränkt. Es konnte jeweils direkt bei der Entnahme der ersten Probe die Bildung eines Additionsproduktes von PhSiH_3 mit dem aktiven Rest zu $\text{L}_a\text{-SiH}_2\text{Ph}$ beobachtet werden. Daher ist davon auszugehen, dass die Initiierung über die Bildung eines *in situ* generierten Metallhydrides verläuft. Dieses Calciumhydrid ist dann die eigentlich katalytisch aktive Spezies.

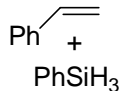
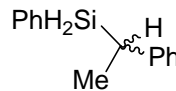
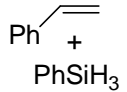
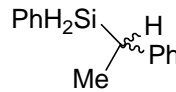
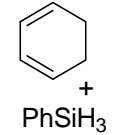
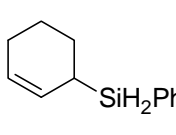
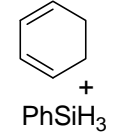
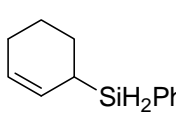
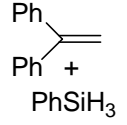
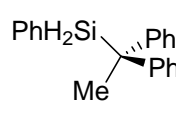
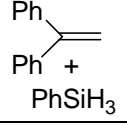
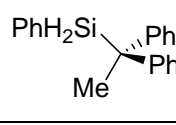
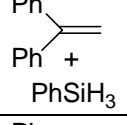
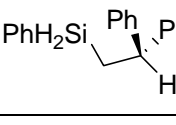
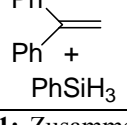
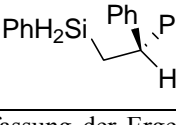
Eintrag	Substrate	Produkt	Kat.	Temp. (C°)	Zeit (h)	Umsatz
1			$\text{SiO}_2\text{-Ca(DMAT)}$ (DMAT_2Ca)	20 (20)	<0,1 (<0,1)	>98 (>98)
2			$\text{SiO}_2\text{-Ca(N(SiMe}_3)_2)$ $(\text{Ca[N(SiMe}_3)_2]_2)$	50 (50)	1 (1)	>98 (>98)
3			$\text{SiO}_2\text{-Ca(DMAT)}$ (DMAT_2Ca)	50 (20)	1,5 (<0,1)	>98 (>98)
4			$\text{SiO}_2\text{-Ca(N(SiMe}_3)_2)$ $(\text{Ca[N(SiMe}_3)_2]_2)$	50 (50)	2 16 (1)	~ 93 >98 (>98)
5			$\text{SiO}_2\text{-Ca(DMAT)}$ (DMAT_2Ca)	50 (50)	0,5 36 (16)	35 47 (>98)
6			$\text{SiO}_2\text{-Ca(N(SiMe}_3)_2)$	50	1 24	30 63
7 ^{a)}			$\text{SiO}_2\text{-Ca(DMAT)}$ (DMAT_2Ca)	50 (50)	2 (3)	>98 (>98)
8 ^{a)}			$\text{SiO}_2\text{-Ca(N(SiMe}_3)_2)$	50	3	>98

Tabelle 4. 1: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Hydrosilylierung von Alkenen mit Calcium basierten Festphasenkatalysatoren; die Katalysatorbeladung beträgt generell 5 mol% bezogen auf den aktiven Rest

a) Reaktion in THF

Insgesamt verlaufen die Hydrosilylierungsexperimente mit den geträgerten, heterogenen Katalysatoren analog denen mit den molekularen, homogenen Katalysatoren (Tabelle 4. 1). Sämtliche Katalysen verlaufen sauber, ohne die Bildung größerer Mengen an Nebenprodukten. Wie auch schon bei den homogenen Katalysen verläuft die Umsetzung von Styrol mit Phenylsilan am schnellsten (Einträge 1 und 2). Die Umsetzung von Cyclohexadien verläuft ebenfalls sehr schnell (Einträge 3 und 4). Für beide Substrate ist der $\text{SiO}_2\text{-Ca(DMAT)}$ Katalysator etwas schneller als der $\text{SiO}_2\text{-Ca(N(SiMe}_3)_2)$ Katalysator. Dieses entspricht ebenfalls den Beobachtungen für DMAT_2Ca beziehungsweise $\text{Ca[N(SiMe}_3)_2]_2$, DMAT_2Ca ist gegenüber $\text{Ca[N(SiMe}_3)_2]_2$ der etwas schnellere Katalysator. Etwas anders sieht es bei den Katalysen mit DPE als Substrat aus. Hierbei kann in Gegensatz zu den homogenen Katalysen in keinem Fall vollständiger Umsatz beobachtet werden. Zu Beginn der Katalysen scheinen die Reaktionen recht zügig zu verlaufen, allerdings verlangsamt sich der Umsatz bei zunehmender Reaktionszeit zusehends und vollständiger Umsatz konnte in keinem der Experimente erreicht werden (Einträge 5 und 6). Führt man die Katalysen in THF durch, so kann für DPE als Alken, wie auch schon bei den homogenen Katalysen, einen vollständigen Wechsel der Regioselektivität beobachten (Einträge 7 und 8). Außerdem kommt es nun zu einem kompletten Umsatz der Substrate. Eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit in polareren Lösungsmitteln konnte ebenfalls für die beiden homogenen Katalysatoren DMAT_2Ca sowie $\text{Ca[N(SiMe}_3)_2]_2$ beobachtet werden. Nach sämtlichen Katalysen wurde der Festphasenkatalysator isoliert, mit Hexan gewaschen, am Hochvakuum getrocknet und erneut mit Substrat beladen. In keinem Falle konnte erneuter Umsatz beobachtet werden.

Alle Katalyseexperimente sind sehr gut mit den entsprechenden homogenen Katalysen vergleichbar. Allerdings verlaufen sie alle etwas langsamer als in den homogenen Fällen. Besonders groß wird der Unterschied bei den Katalysen mit DPE. Der Grund für die langsameren Umsetzungen könnten sterische Hinderungen sein. Der an die Festphase gebundene Katalysator bietet nur eine relativ begrenzte Angriffsfläche für die entsprechenden Substrate. So ist auch die abnehmende Geschwindigkeit der Reaktion bei DPE zu erklären. Durch den, im Vergleich zu den anderen Substraten, besonders großen sterischen Anspruch des DPE, wird der Angriff an das auf der Oberfläche gebundene Calciumatom schwierig. Auf der anderen Seite sind die Analogien der homogenen und heterogenen Katalysen für Styrol und Cyclohexadien so eklatant, dass auch ein Abspalten des Calciums während der Katalyse und somit eine in Wahrheit homogen verlaufende Katalyse in Betracht gezogen werden muss. Dieses könnte beispielsweise wie in Abbildung 4. 22 gezeigt passieren.

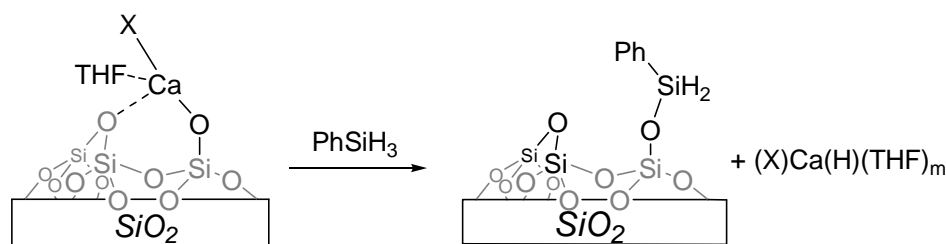


Abb. 4. 22: Möglichkeit zur Generierung eines homogenen Katalysators; X ist der während der Katalyse gerade aktive Rest

Um diese These zu überprüfen wurde eine Katalyse mit Styrol und Phenylsilan als Substrate bei 10 mol% Katalysatorbeladung durchgeführt. Nach vollständigem Umsatz der Substrate wurde der Festphasenkatalysator isoliert, mit Hexan gewaschen, am Hochvakuum getrocknet und durch Infrarot- sowie Festphasen-NMR Spektroskopie untersucht. In der vom Festphasenkatalysator isolierten Mutterlauge müsste sich, falls die Katalyse tatsächlich homogen verläuft, neben dem gewünschten Produkt, auch der nun homogene Katalysator befinden. Um dieses zu überprüfen hat man die Mutterlauge erneut mit Substrat beladen. Nach 24 Stunden bei 50 °C konnte weder Umsatz, noch die Bildung eines Niederschlages beobachtet werden.

Die spektroskopischen Untersuchungen des benutzten Festphasenkatalysators ergaben folgende Ergebnisse: Das DRIFT Spektrum des benutzten Katalysators ist in Abbildung 4. 23 gezeigt.

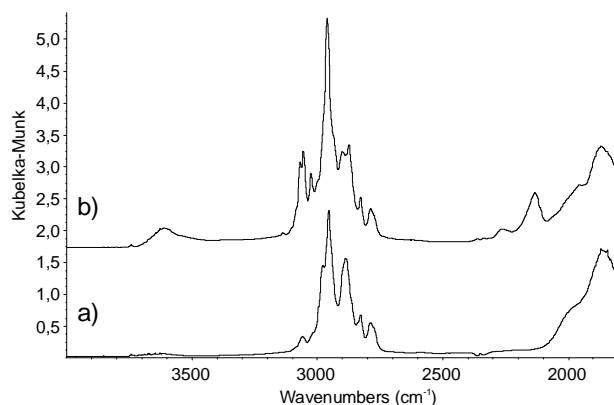


Abb. 4. 23: DRIFT Spektrum von a) $\text{SiO}_2\text{-Ca(DMAT)}$; b) benutzter Katalysator nach der Hydrosilylierung

Das Auftauchen der breiten Si-OH Bande bei 3610 cm^{-1} weist eindeutig auf eine mögliche Abspaltung der Ca-DMAT Einheit hin, da die Rückbildung von Si-OH bei protolytischer Spaltung von Si-O-Ca zu erwarten wäre. Zwei Si-H Banden mittlerer Intensität können bei 2260 und 2130 cm^{-1} beobachtet werden. Das Signal bei 2260 cm^{-1} stimmt mit dem Signal für $(\equiv\text{Si-O})_3\text{SiH}$ überein.^[16] Das größere Signal bei 2130 cm^{-1} stimmt nicht mit dem Signal für $\equiv\text{Si-O-SiH}_2\text{Ph}$ (2175 cm^{-1}) überein (dieses wurde ermittelt durch Reaktion von PhSiH_3 mit

SiO₂₋₇₀₀). Es könnte zu an die Oberfläche gebundenen Hydrosilylierungsprodukt (Styrol + PhSiH₃) gehören. Im CH Bereich ist das Spektrum recht identisch zum Spektrum des Ausgangsmaterials. Dieses deutet auf nach wie vor an der Oberfläche vorhandene „DMAT-ähnlichen“ Spezies hin. Dieses könnten zum einen das Initiierungsprodukt DMAT-SiH₂Ph sein, oder durch unvollständige Initiierung des Festphasenkatalysators nicht reagierte ($\equiv\text{Si-O}$)Ca(DMAT)(THF)_n Einheiten. Außerdem sind neue intensive Banden bei 3069; 3056; 3024 cm⁻¹ (ν sp² C-H) zu beobachten. Diese Banden passen zu neuen aromatischen Resten, wie sie in den beschriebenen durch die Hydrosilylierung entstandenen Produkten zu finden sind.

Des Weiteren wurden ¹H MAS und ²⁹Si CP MAS NMR Spektren aufgenommen.

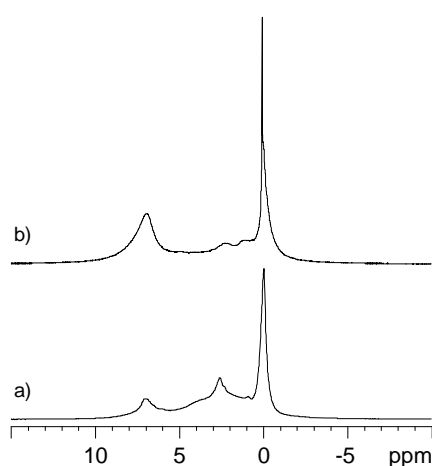


Abb. 4. 24: ¹H MAS NMR Spektrum von a) SiO₂-Ca(DMAT); b) benutzter Katalysator nach der Hydrosilylierung

Die Signalintensität der Protonen im aromatischen Bereich hat zugenommen. Ein kleines Signal, welches einer SiH Einheit zugeordnet werden kann, wird bei 4,9 ppm beobachtet. Zum Vergleich haben die Oberflächen SiH und SiH₂ Resonanzen bei 4,4 ppm und $\equiv\text{Si-O-SiH}_2\text{Ph}$ bei 5,0 ppm. Aufgrund der geringen Intensität der Signale in dieser Region des Spektrums kann keine genaue Aussage getroffen werden. Die anderen Signale könnten auch zu einer DMAT-ähnlichen Struktur gehören: Das Signal bei 2,3 ppm könnte einer NMe Gruppe zugeordnet werden, während die Signale bei 1,1 und 0 ppm zu den Ar-CHSiMe₃-Protonen gehören könnten. In der Tieffeldregion scheint das Signal bei 0,1 ppm aus einem scharfen kleinerem und einem breiteren größeren Signal zu bestehen (Abb. 4. 25).

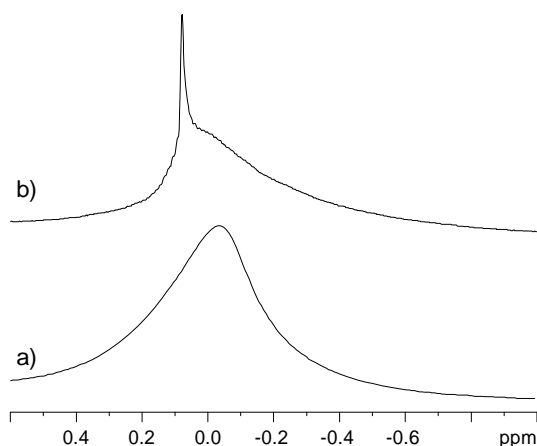


Abb. 4. 25: Tieffeldregion der ^1H MAS NMR Spektren von a) $\text{SiO}_2\text{-Ca(DMAT)}$; b) benutzter Katalysator nach der Hydrosilylierung

Meistens gehören scharfe Signale zu hochmobilen Spezies (flüssigkeitsähnliches Verhalten), in diesem Falle könnte es sich um eine koordinativ gebundene Spezies handeln. Während hingegen das breite Signal höchstwahrscheinlich einer festphasengebundenen Spezies zuzuordnen ist.

Das ^{29}Si CP MAS NMR zeigt diverse Banden (Abb. 4. 26).

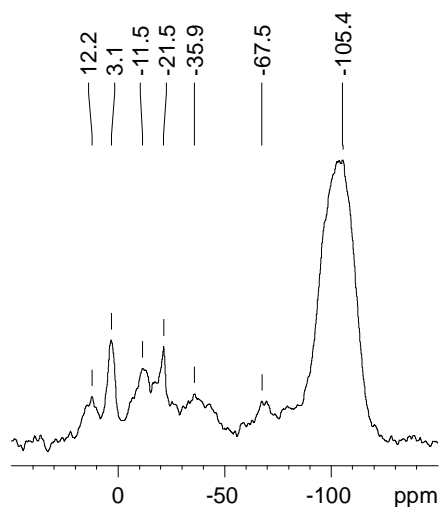


Abb. 4. 26: ^{29}Si CP MAS NMR Spektrum des benutzten Katalysators

Die Hauptbande bei -105 ppm gehört zu dem SiO_2 -Gerüst der Festphase. Darüber hinaus ist die exakte Zuordnung der Signale aufgrund der schlechten Qualität des Spektrums nicht möglich.

Zusammenfassend scheint die Entstehung von SiH auf der Oberfläche durch IR und NMR Studien recht gut belegt zu sein. Diese könnten durch die Reaktion des $\equiv\text{Si-O-Ca-H}$ mit einer Siloxanbrücke entstehen (Abb. 4. 27).

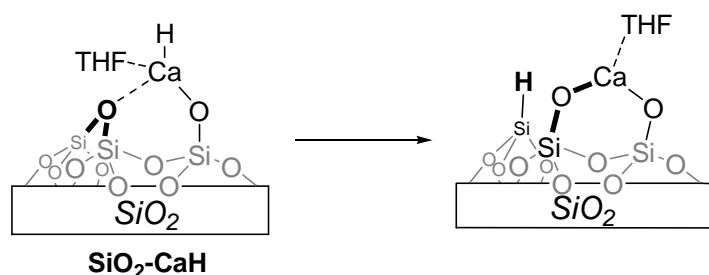


Abb. 4. 27: Möglicher Hydridtransfer zur Festphase

Dieses wäre natürlich ein möglicher Deaktivierungsmechanismus. Außerdem befinden sich wahrscheinlich noch koordinativ bindende Moleküle auf der Oberfläche des benutzten Festphasenkatalysators.

Eine abschließende Klärung, ob die Katalyse tatsächlich heterogen an der Festphase, oder eventuell doch, nach Abspaltung des Calciums, homogen in Lösung verläuft, könnte eine Elementaranalyse des benutzten Katalysators bringen. Könnte noch Calcium detektiert werden, so wäre dies ein starker Beweis für eine heterogene Katalyse. Würde kein Calcium detektiert werden, so würde es definitiv während der Katalyse abgespalten und die Katalyse verlief faktisch homogen.

4.6 Hydroaminierung mit calciumbasierten Festphasenkatalysatoren

Neben seiner sehr guten katalytischen Aktivität in der Hydrosilylierung konnte der homoleptische $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ Komplex im 3. Kapitel der vorliegenden Arbeit auch als sehr effizienter und sauberer Katalysator für die intramolekulare Hydroaminierung von 1-Amino-2,2-diphenyl-pent-4-en eingeführt werden. So ist es verständlich das Festphasenanalogon $\text{SiO}_2\text{-Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ ebenfalls bezüglich seiner katalytischen Aktivität in der intramolekularen Hydroaminierung zu testen (Abb. 4. 28).

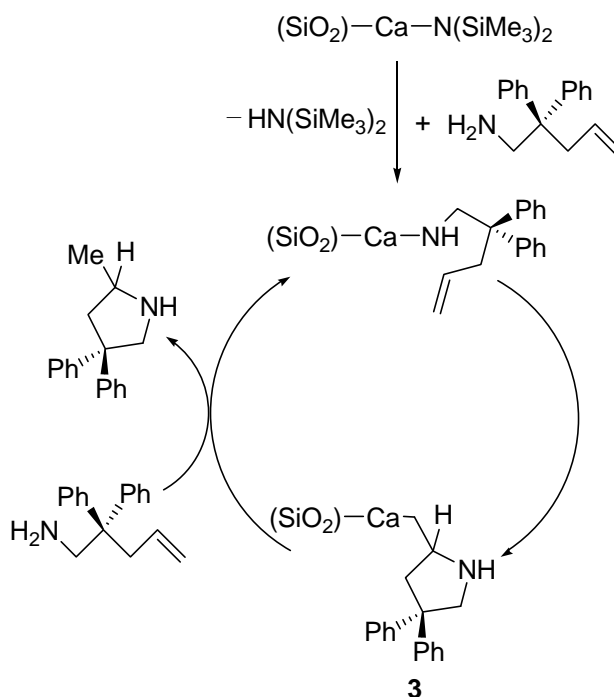


Abb. 4. 28: Katalytische intramolekulare Hydroaminierung von Alkenen, SiO_2 meint die Festphase

Hierzu wurde $\text{SiO}_2\text{-Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ in $\text{Benzol-}d_6$ suspendiert und die errechnete Menge an Substrat, 10 mol% Katalysatorbeladung bezogen auf aktive Reste, zugegeben. Nach guter Durchmischung des Reaktionsgemisches wurde eine Probe genommen. Die Katalyse wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Um die Umsatzraten verfolgen zu können, wurden in regelmäßigen Abständen Proben genommen und durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Es konnte direkt bei der Entnahme der ersten Probe die Bildung von $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ beobachtet werden. Nach 16 Stunden wurde ein Umsatz von 90 % gefunden. Dieses ist eine deutlich langsamere Reaktionsgeschwindigkeit als in der homogenen Katalyse (1 h, RT, >98 %). Wenn man bedenkt, dass der Ringschluss des Substrates direkt an der Oberfläche des Festphasenkatalysators erfolgen muss, könnte der Grund für die langsame Reaktion in dem relativ großen sterischen Anspruch des 1-Amino-2,2-diphenyl-pent-4-ens liegen. Bei einer vollständigen Beladung der Oberfläche mit einer Ausgangssilanolkonzentration von 1,1 pro nm^2 wäre die Festphasenoberfläche sterisch stark überfrachtet und es wäre kaum ausreichend Platz für den Ringschluss der Substrate vorhanden. Um die im Vergleich mit dem homogenen Katalysator niedrige Ausbeute von 90 % zu klären wurde der Festphasenkatalystor nach Beendigung der Katalyse isoliert, mit Hexan gewaschen und anschließend am Hochvakuum getrocknet. Danach hat man den Katalysator in einem NMR-Versuch mit Cyclohexan als Standard mit CD_3OD gequenchet. Theoretisch müsste bei vollständigem Umsatz der Substrate die katalytisch aktive Spezies als Intermediat **3** (Abb. 4. 28) verweilen, da kein Proton des nächsten Substrates zur Bildung des Produktes mehr zur Verfügung steht. Das Quenchen des

benutzten Katalysators müsste also die Freisetzung von noch an das Calcium gebundenen Produkt zur Folge haben. Bei 10 % Katalysatorbeladung sollten es theoretisch sogar die verbleibenden 10 % Produkt zum vollständigen Umsatz sein. Tatsächlich wurde in dem beschriebenen Experiment eindeutig Produkt freigesetzt. Allerdings könnte dieses auch nur koordinativ an die Oberfläche gebundenes Produkt sein. Es lässt sich also auf diesem Wege nicht abschließend etwas zum Verbleib des Katalysators sagen. Leider konnte bisher der Zustand des für die intramolekulare Hydroaminierung benutzten Katalysators nach der Katalyse noch nicht abschließend durch Infrarot- sowie Festphasen-NMR Spektroskopie charakterisiert werden.

4.7 Polymerisation von Styrol mit calciumbasierten Festphasenkatalysatoren

Der homogene Katalysator DMAT_2Ca ist bekannt dafür, ein sehr effektiver Katalysator für die lebende Polymerisation von Styrol zu sein.^[5] Das Einführen sterisch planar ausgedehnter passiver Liganden führt zu einer Syndiotaktizität des erhaltenen Polystyrols von bis zu 94 % in *r*-diaden.^[17] Hierbei zeigt sich der Trend, dass höherer sterischer Anspruch des passiven Liganden im allgemeinen auch bessere Syndiotaktizität ergibt. Den denkbar größten sterischen Anspruch eines passiven Liganden würde theoretisch eine Festphase, als passiver Ligand betrachtet, liefern. Daher ist der Einsatz von $\text{SiO}_2\text{-Ca(DMAT)}$ in der Polymerisation von Styrol naheliegend.

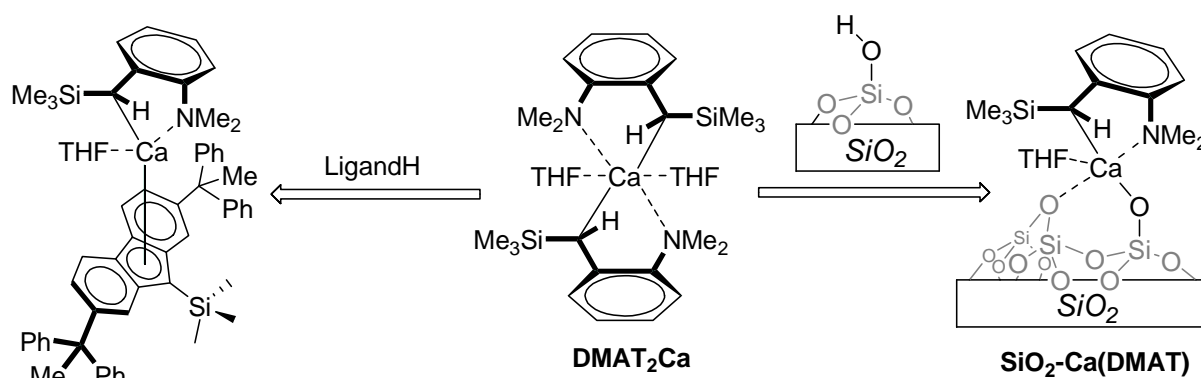


Abb. 4. 29: Die Festphase als planar ausgedehnter „passiver Ligand“

Die Polymerisationsexperimente wurden in einem thermostatisierten Büchi-Edelstahl-Autoklaven durchgeführt. Während den Polymerisationen konnte die für lebende Styrolpolymerisationen typische Rotfärbung der Reaktionsmischung beobachtet werden. Die Polymeranalytik erfolgte im Allgemeinen durch GPC-Analyse sowie ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

Es wurde eine Polymerisation in Lösung, als auch eine Polymerisation in Masse durchgeführt. Die Polymerisation in Lösung wurde bei 50 °C mit 0,1 mol Styrol in 100 ml

Cyclohexan durchgeführt. Das Initiator/Monomer Verhältnis betrug 1/1000. Die Polymerisation in Masse wurde bei 20 °C mit gleicher Menge an Katalysator in 100 ml reinem Styrol durchgeführt. Beide Katalysen wurden nach einer Stunde abgebrochen. Für beide Polymerisationen wurde eine Syndiotaktizität von 88 % in *r*-diaden ermittelt. Bei dem Polystyrol der Massenpolymerisation kann man im ^{13}C -NMR-Spektrum das zusätzliche Vorhandensein ataktischen Polystyrols erkennen. Die GPC-Analysen zeigen eine multimodale Molgewichtsverteilung. Außerdem findet man für die Polymerisation in Lösung Tailing im hochmolekularen Bereich, für die Polymerisation in Masse sogar ein zweites Maximum der Molmassenverteilung im hochmolekularen Bereich (Abb. 4. 30).

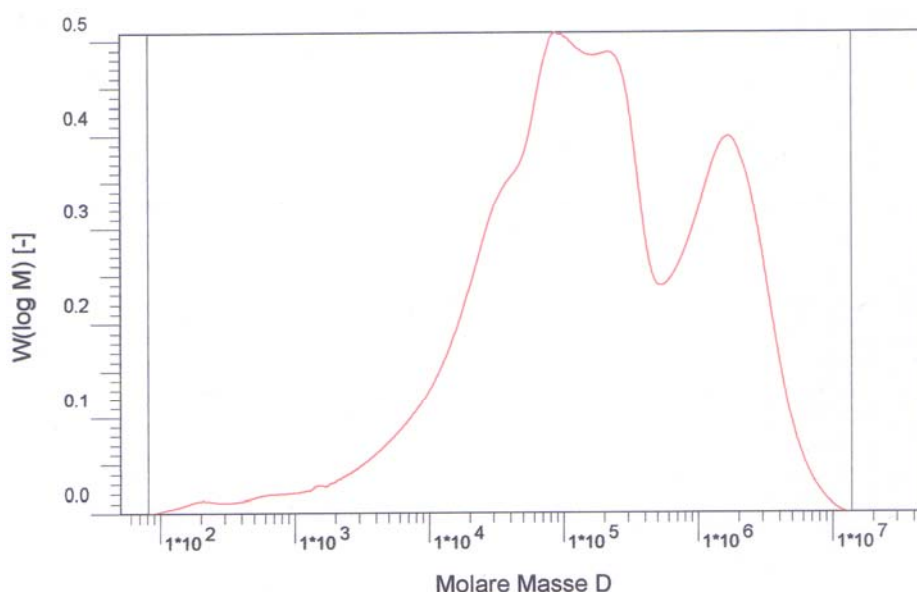


Abb. 4. 30: GPC-Analyse für die Polymerisation in Masse mit $\text{SiO}_2\text{-Ca(DMAT)}$

Zunächst bedeutet der Fund eines syndiotaktischen Anteils von 88 %, dass die Polymerisation tatsächlich lebend, an den oberflächengebundenen Calciumatomen stattfindet. Da das Kettenwachstum, also der Einbau der Monomere in die Polystyrolkette, am Calciumatom stattfindet, müssen die Styrolmonomere an die Oberfläche zu den gebundenen Calciumatomen gelangen. Bei wachsenden Polystyrolketten wird dieses aufgrund der zunehmenden sterischen Hinderung durch die Ketten selbst, immer schwieriger. So können bei fortlaufender Reaktionsdauer immer weniger Calciumatome von den Monomeren erreicht werden und die Anzahl der noch wachsenden Ketten wird nach und nach immer geringer. So ist die multimodale Molgewichtsverteilung zu erklären. Das Tailing im hochmolekularen Bereich bei der Polymerisation in Lösung, beziehungsweise das zweite Maximum der Molmassenverteilung im hochmolekularen Bereich für die Polymerisation in Masse ist durch leichte Verunreinigung des Styrols durch Wasser zu erklären (Abb. 4. 31).

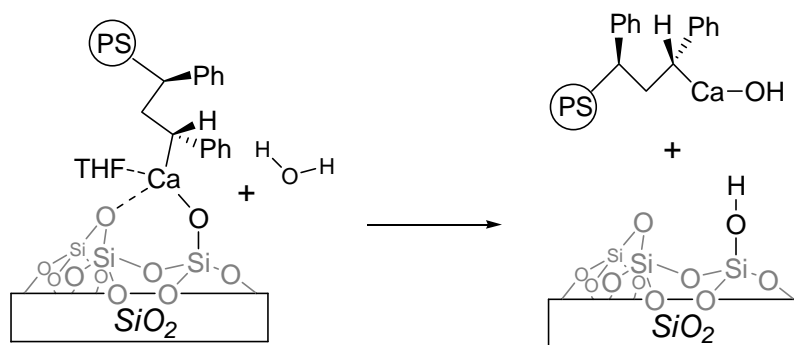
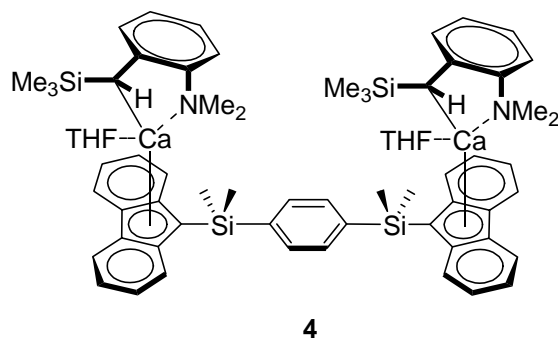


Abb. 4. 31: Mögliche Generierung eines homogenen Katalysators

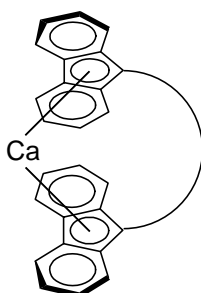
Durch das Wasser kommt es zur Abspaltung einiger Calciumatome von der Oberfläche. Die abgespaltenen Calciumatome sind nun homogene Katalysatoren zu denen die Styrolmonomere sehr einfachen Zugang haben. Dadurch kann die Kette im Vergleich zu den heterogenen Katalysatoren sehr viel schneller wachsen. Bei der Polymerisation in Masse ist dieser Effekt größer, da einfach mehr Styrol im Verhältnis zu Katalysator und so auch mehr Wasser in Verhältnis zum Katalysator vorhanden ist. So ist bei der Polymerisation in Masse auch das zusätzliche ataktische Polystyrol im ^{13}C -NMR-Spektrum erklärbar. Der homogene Katalysator liefert hauptsächlich ataktisches Polystyrol.^[5]

Bei beiden Polymerisationen war die Ausbeute sehr gering. Für die Polymerisation in Lösung betrug die Ausbeute 4 % bezogen auf die Menge an eingesetzten Monomer, die Polymerisation in Masse ergab nur 700 mg bei 100 ml eingesetzten Monomer. Allerdings konnte die Ausbeute in einem zweiten Polymerisationsexperiment in Lösung bei doppelter Katalysatorbeladung und einer Reaktionszeit von 20 Stunden auf 18 % erhöht werden. Dieses entspricht einer Erhöhung der Ausbeute um das Viereinhalbfache.

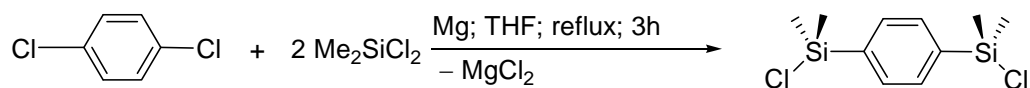
Um zu überprüfen, ob sich bei der Polymerisation in Masse das zweite Maximum der Molmassenverteilung im hochmolekularen Bereich tatsächlich durch teilweise Hydrolyse und dadurch der Generierung eines homogenen Katalysators erklären lässt oder eventuell andere Oberflächeneffekte eine Rolle spielen, wurde ein homogener Katalysator zur Polymerisation benutzt bei dem ebenfalls zwei polymerisationsaktive Calciumzentren dicht beieinander liegen. Als homogener Katalysator wurde der bimetallische Calciumkomplex **4** synthetisiert.



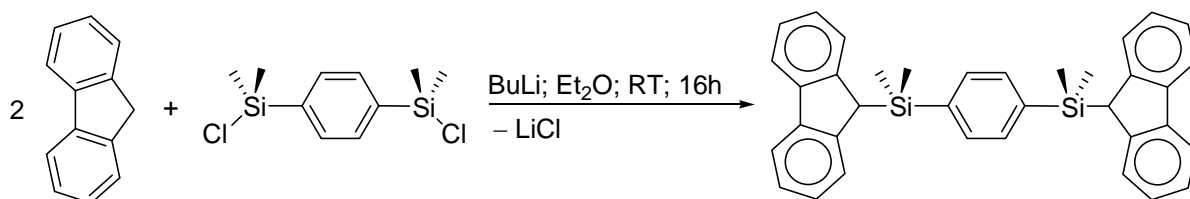
Es wurde sich für eine starre Brücke zwischen den beiden Fluorenylsystemen entschieden, um zu verhindern, dass der Ligand als dianionischer Ligand das Calcium Atom vollständig umschließt, wie hier schematisch dargestellt:



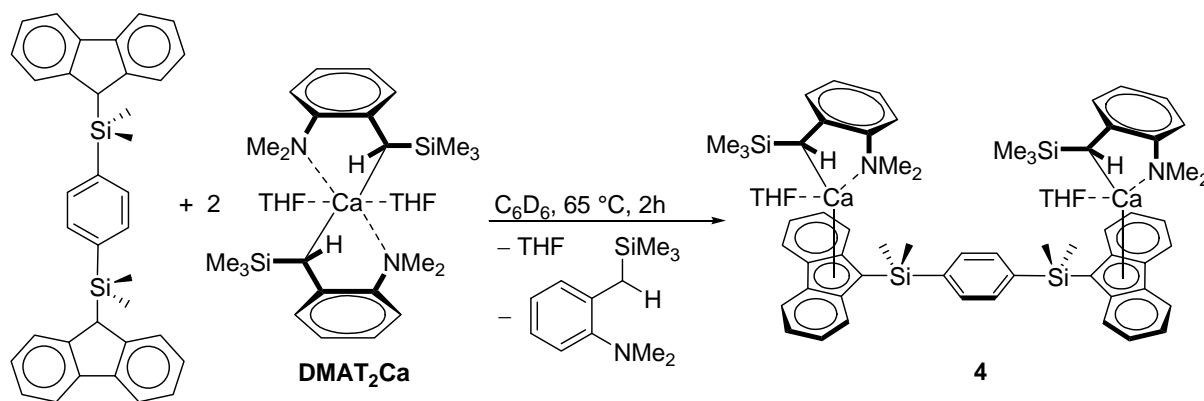
Für die Synthese des Liganden wurde sich zunächst einer Vorschrift von Nguyen bedient.^[18]



Im zweiten Schritt wurde das Dichlorid mit Fluoren durch eine Reaktion mit *n*-Butyllithium gekoppelt.



Für die Darstellung des Komplexes wurde der Ligand mit zwei äquivalenten DMAT_2Ca umgesetzt.



Der bimetallische Calciumkomplex **4** wurde mittels 2D-NMR-spektroskopischen Methoden vollständig charakterisiert.

Die Polymerisationsexperimente mit Komplex **4** als Katalysator wurden analog zu den Festphasenexperimenten durchgeführt. Die GPC-Analyse zeigt ein Ergebnis parallel den Experimenten des Festphasenkatalysators. Auch hier findet man für die Polymerisation in Masse ein zweites Maximum der Molmassenverteilung im hochmolekularen Bereich. Im Unterschied zur Festphasenkatalyse ist die sonstige Verteilung der Molmasse monomodal.

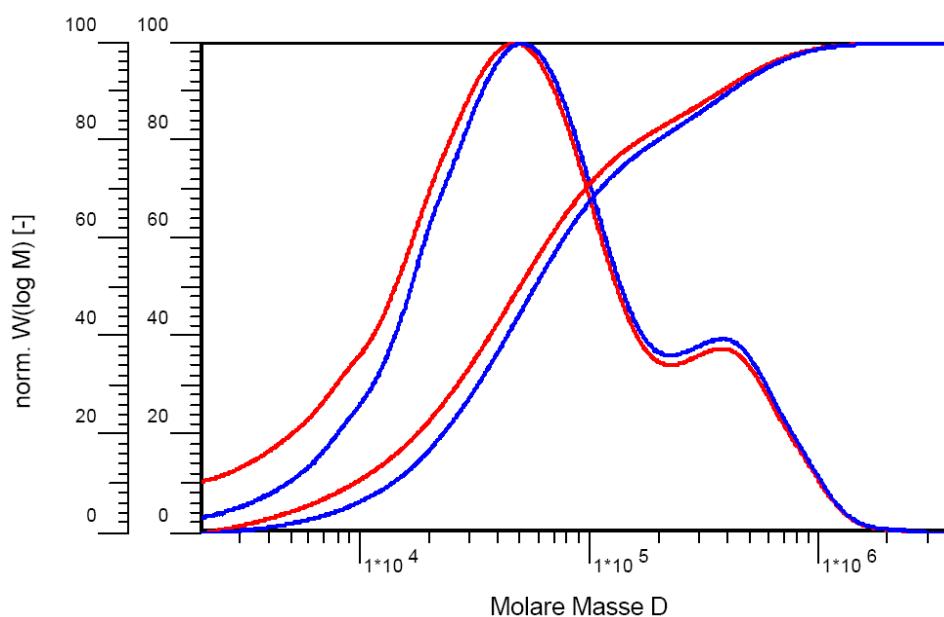


Abb. 4. 32: GPC-Analyse für die Polymerisation in Masse mit **4**

Dieser Befund lässt sich ebenfalls durch wenig Hydrolyse erklären. Die Hydrolyse sorgt für ein Abspalten eines polymerisationsaktiven Calciumatoms. Nun fällt der erhebliche sterische Anspruch des Liganden und der am benachbarten Calciumatom wachsenden Polymerkette weg. Dadurch können die Monomere das Metallzentrum sehr viel schneller angreifen was zu schnellerem Kettenwachstum und letztlich deutlich längeren Polymerketten führt. Das die Molmassenverteilung sonst monomodal im Gegensatz zur Situation an der Festphase ausfällt,

liegt an der geringeren Konkurrenzsituation. Für beide Ketten ist die Umgebung am Calciumatom exakt gleich. Daher sollte es zu einer gleichzeitigen Initiierung und zu einem regelmäßigeren Kettenwachstum im Gegensatz zu der weniger genau definierten Situation an der Festphase mit ihrer sterischen Überfrachtung während der Polymerisation kommen. Um die Trockenheit des eingesetzten Styrols sowie der sonstigen Katalysebedingungen zu überprüfen wurde außerdem noch mit DMAT_2Ca als Katalysator polymerisiert. Hierbei entsprachen alle Analysen der Polymere exakt den Erwartungen aus vorangegangenen Experimenten.^[5] Daher ist auszuschließen, dass die beschriebenen Ergebnisse durch eine fehlerhafte Experimentführung oder Trocknung der Substrate zustande kommen. Vielmehr sind Calciumkatalysatoren mit mehr als einem aktiven Calciumzentrum noch einmal um ein vielfaches empfindlicher gegenüber Hydrolyse, was in diesen Fällen sofort große Auswirkungen auf die erhaltenen Polymere hat.

4.8 Schlussfolgerung

Die Heterogenisierung der beiden homogenen, homoleptischen Calciumkatalysatoren DMAT_2Ca und $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ führt zu heterogenen Festphasenkatalysatoren mit definierten Oberflächen. Die erhaltenen Festphasenkatalysatoren stellen die ersten Festphasen-Immobilisierungen von Calciumkomplexen dar. Durch Infrarot- sowie NMR-spektroskopische Methoden konnte die Oberfläche des Katalysators genau charakterisiert werden. Dieses gilt im Allgemeinen als eine der großen Herausforderungen in der heterogenen Katalyse.^[1,2,3] Zudem konnte durch die Bestimmung der Kristallstruktur der Verbindung $[(t\text{BuO})_3\text{SiO}]_6\text{Ca}_4(\text{OH})_2 \cdot (\text{THF})$ eine relativ genau Einsicht in die Bindungsverhältnisse der Calciumkomplexe an die Oberfläche gewonnen werden.

$\text{SiO}_2\text{-Ca}(\text{DMAT})$ sowie $\text{SiO}_2\text{-Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ stellten sich als effektive und saubere Katalysatoren für die Hydrosilylierung von Alkenen heraus. Die Festphase des benzyllischen $\text{SiO}_2\text{-Ca}(\text{DMAT})$ ist der etwas schnellere Katalysator im Vergleich zu der Calcium Amid Festphase $\text{SiO}_2\text{-Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$. Der Grund könnte eine etwas schnellere Initiierung sein. Die Regioselektivität kann für die Umsetzung von DPE mit PhSiH_3 vollständig durch Wechsel der Lösemittelpolarität kontrolliert werden. Insgesamt entsprechen die Ergebnisse der heterogen katalysierten Hydrosilylierung von Alkenen denen der homogenen Katalysatoren.

Die $\text{SiO}_2\text{-Ca}(\text{DMAT})$ Festphase konnte erfolgreich in der Polymerisation von Styrol eingesetzt werden. Es wurde ein zweikerniger heteroleptischer Calciumkomplex **4** synthetisiert der als Modellkatalysator für die Polymerisationskatalyse diente. Die Charakterisierungen der erhaltenen Polymere legen den Schluss nahe, dass die Polymerisation tatsächlich an der Festphase stattfindet, der Katalysator allerdings äußerst empfindlich

gegenüber Hydrolyse reagiert. Bereits geringste Mengen an Hydrolyse verändern die Ergebnisse, durch Abspalten der katalytisch aktiven Spezies, deutlich.

Außerdem konnte $\text{SiO}_2\text{-Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ in der intramolekularen Hydroaminierung eingesetzt werden. Die Katalysen verlaufen sauber, aber langsamer als in der homogenen Katalyse. Der Grund hierfür könnte der große sterische Anspruch des 1-Amino-2,2-diphenylpent-4-ens sein. Die Oberfläche des Festphasenkatalysators könnte sterisch zu überfrachtet sein für einen zügigen Ringschluss des Substrates.

Es wurde versucht durch die Umsetzung der $\text{SiO}_2\text{-Ca}(\text{DMAT})$ Festphase mit H_2 ein heterogenisiertes, monomeres Calciumhydrid zu synthetisieren. Für das erhaltene Produkt ist die Charakterisierung aufgrund größerer Mengen an koordinativ gebundener, organischer Materialien noch nicht abgeschlossen. Sollte es sich bei dem erhaltenen Produkt um das gewünschte immobilisierte Calciumhydrid handeln, könnte die Art der Synthese des Calciumhydrides, nämlich durch die Umsetzung der Festphase mit H_2 , ein Hinweis auf mögliche Anwendungen in der katalytischen Hydrierung sein.

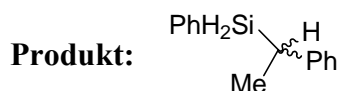
4.9 Experimenteller Teil

Generelles. Alle Experimente wurden unter Argon und der Verwendung getrockneter Lösemittel sowie Schlenk Technik oder in der Glovebox (Unilab von MBraun) durchgeführt. Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert: $\text{Bis}(2\text{-Me}_2\text{N-}\alpha\text{-Me}_3\text{Si-benzyl})\text{calcium}\cdot(\text{THF})_2$ (DMAT_2Ca),^[5] $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\cdot(\text{THF})_2$,^[6] 1-Amino-2,2-diphenylpent-4-en^[19] sowie 1,4-Bis(chlorodimethylsilyl)benzol.^[18] $(t\text{BuO})_3\text{SiOH}$ wurde freundlicherweise von Régis Gauvin zur Verfügung gestellt. Alle anderen Ausgangsverbindungen sind kommerziell erhältlich und wurden vor Gebrauch über frisch geriebenen Calciumhydrid getrocknet. Die NMR-Spektren wurden mit Bruker DPX300 und DRX500 Geräten aufgenommen.

Synthese von 2: Zu einer Lösung von $(t\text{BuO})_3\text{SiOH}$ (40 mg; 0,15 mmol) in 0,5 ml Benzol- d_6 wurde $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\cdot(\text{THF})_2$ (38 mg; 0,075 mmol) gegeben. Nach 30 min konnte im NMR-Spektrum vollständiger Umsatz des $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\cdot(\text{THF})_2$ beobachtet werden. Die Reaktionsmischung wurde komplett eingengt und in sehr wenig Pentan gelöst. Nach 20 Tagen bei Raumtemperatur konnte **2** in Form farbloser relativ großer Kristalle erhalten werden. Aufgrund von starker Signalverbreiterung in den NMR-Spektren ist eine Interpretation dieser nicht möglich.

Hydrosilylierungsexperimente: In einem typischen Hydrosilylierungsexperiment wurden 0,025 mmol (83 mg; bei 0,3 mmol g^{-1}) des Katalysators in 300 mg Benzol- d_6 (beziehungsweise THF- d_8) suspendiert. Nach der Zugabe von 0,5 mmol des Alkens sowie 0,5 mmol des Silans (in generell 5 mol % Katalysatorbeladung bezogen auf die aktive Gruppe) und guter Durchmischung des Reaktionsgemisches wurde jeweils eine Probe genommen. Dann wurde die Reaktionsmischung auf 50 °C erhitzt. Hierbei konnte normalerweise eine Rotfärbung beobachtet werden. Um die Umsatzraten verfolgen zu können wurden in regelmäßigen Abständen Proben genommen und durch ^1H -NMR-Spektroskopie und GC/MS untersucht. Nach vollständigem Umsatz der Substrate wurde der Festphasenkatalysator abgetrennt, einmal mit Hexan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Der getrocknete

Katalysator wurde erneut in der beschriebenen Weise mit Substrat beladen. Hierbei konnte nie erneuter Umsatz beobachtet werden.

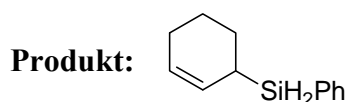


Hydrosilylierungsexperiment 1:

Substrate:	Styrol, PhSiH ₃
Katalysator:	SiO ₂ -Ca(DMAT)
Katalysatorbeladung:	5 mol%
Lösungsmittel:	Benzol- <i>d</i> ₆
Reaktionstemperatur:	20 °C
Reaktionsdauer:	< 0,1 h
Umsatz:	> 98 %

Hydrosilylierungsexperiment 2:

Substrate:	Styrol, PhSiH ₃
Katalysator:	SiO ₂ -Ca(N(SiMe ₃) ₂)
Katalysatorbeladung:	5 mol%
Lösungsmittel:	Benzol- <i>d</i> ₆
Reaktionstemperatur:	50 °C
Reaktionsdauer:	1 h
Umsatz:	> 98 %

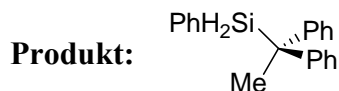


Hydrosilylierungsexperiment 1:

Substrate:	Cyclohexadien, PhSiH ₃
Katalysator:	SiO ₂ -Ca(DMAT)
Katalysatorbeladung:	5 mol%
Lösungsmittel:	Benzol- <i>d</i> ₆
Reaktionstemperatur:	50 °C
Reaktionsdauer:	1,5 h
Umsatz:	> 98 %

Hydrosilylierungsexperiment 2:

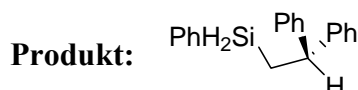
Substrate:	Cyclohexadien, PhSiH ₃
Katalysator:	SiO ₂ -Ca(N(SiMe ₃) ₂)
Katalysatorbeladung:	5 mol%
Lösungsmittel:	Benzol- <i>d</i> ₆
Reaktionstemperatur:	50 °C
Reaktionsdauer:	2 h; 16 h
Umsatz:	~93 %; > 98 %

**Hydrosilylierungsexperiment 1:**

Substrate:	DPE, PhSiH ₃
Katalysator:	SiO ₂ -Ca(DMAT)
Katalysatorbeladung:	5 mol%
Lösungsmittel:	Benzol- <i>d</i> ₆
Reaktionstemperatur:	50 °C
Reaktionsdauer:	0,5 h; 36 h
Umsatz:	35 %; 47 %

Hydrosilylierungsexperiment 2:

Substrate:	DPE, PhSiH ₃
Katalysator:	SiO ₂ -Ca(N(SiMe ₃) ₂)
Katalysatorbeladung:	5 mol%
Lösungsmittel:	Benzol- <i>d</i> ₆
Reaktionstemperatur:	50 °C
Reaktionsdauer:	1 h; 24 h
Umsatz:	30 %; 63 %

**Hydrosilylierungsexperiment 1:**

Substrate:	DPE, PhSiH ₃
Katalysator:	SiO ₂ -Ca(DMAT)
Katalysatorbeladung:	5 mol%
Lösungsmittel:	THF- <i>d</i> ₈
Reaktionstemperatur:	50 °C
Reaktionsdauer:	2 h
Umsatz:	> 98 %

Hydrosilylierungsexperiment 2:

Substrate:	DPE, PhSiH ₃
Katalysator:	SiO ₂ -Ca(N(SiMe ₃) ₂)
Katalysatorbeladung:	5 mol%
Lösungsmittel:	THF- <i>d</i> ₈
Reaktionstemperatur:	50 °C
Reaktionsdauer:	3 h
Umsatz:	> 98 %

Hydroaminierungsexperimente: In dem Hydroaminierungsexperiment wurden 0,05 mmol (166 mg; bei 0,3 mmol g⁻¹) des Katalysators in 600 mg Benzol-*d*₆ suspendiert. Nach der Zugabe von 0,5 mmol (119 mg) 1-Amino-2,2-diphenyl-pent-4-en (10 mol % Katalysatorbeladung bezogen auf die aktive Gruppe) und guter Durchmischung des Reaktionsgemisches wurde eine Probe genommen. Um die Umsatzraten verfolgen zu können wurden in regelmäßigen Abständen Proben genommen und durch ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Nach vollständigem Umsatz der Substrate wurde der Festphasenkatalysator

abgetrennt, einmal mit Hexan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Der getrocknete Katalysator wurde zusammen mit Cyclohexan als Standard in Benzol- d_6 suspendiert. Nachdem ein ^1H -NMR-Spektrum gemessen wurde, hat man mit CD_3OD gequenchet und erneut ein ^1H -NMR-Spektrum gemessen.

Katalyseexperiment:

Substrat:	1-Amino-2,2-diphenyl-pent-4-en
Katalysator:	$\text{SiO}_2\text{-Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$
Katalysatorbeladung:	10 mol%
Lösungsmittel:	Benzol- d_6
Reaktionstemperatur:	20 °C
Reaktionsdauer:	16 h
Umsatz:	90 %

Polymerisationsexperimente: Für die Experimente zur Polymerisation von Styrol wurde sich, insbesondere was die Trocknung der Lösemittel beziehungsweise des Styrols angeht, streng an die Vorschrift von Feil gehalten.^[20] Um anschließend den heterogenen Katalysator von dem erhaltenen Polystyrol abzutrennen, wurde das Polystyrol in heißem Chloroform gelöst und der Katalysator abfiltriert.

Polymerisationsexperiment 1:

Katalysator:	$\text{SiO}_2\text{-Ca}(\text{DMAT})$
Katalysatorbeladung:	0,1 mmol
Lösungsmittel:	100 ml Cyclohexan
Reaktionstemperatur:	50 °C
Reaktionsdauer:	1 h

Polymerisationsexperiment 2:

Katalysator:	$\text{SiO}_2\text{-Ca}(\text{DMAT})$
Katalysatorbeladung:	0,2 mmol
Lösungsmittel:	100 ml Cyclohexan
Reaktionstemperatur:	50 °C
Reaktionsdauer:	20 h

Polymerisationsexperiment 3:

Katalysator:	$\text{SiO}_2\text{-Ca}(\text{DMAT})$
Katalysatorbeladung:	0,1 mmol
Lösungsmittel:	100 ml Styrol (in Masse)
Reaktionstemperatur:	20 °C
Reaktionsdauer:	1 h

Polymerisationsexperiment 4:

Katalysator:	4
Katalysatorbeladung:	0,1 mmol
Lösungsmittel:	100 ml Cyclohexan
Reaktionstemperatur:	50 °C
Reaktionsdauer:	1 h

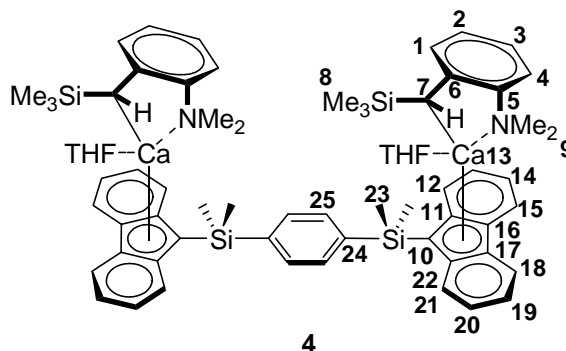
Polymerisationsexperiment 5:

Katalysator:	4
Katalysatorbeladung:	0,1 mmol

Lösungsmittel: 100 ml Styrol (in Masse)
 Reaktionstemperatur: 20 °C
 Reaktionsdauer: 1 h

Synthese von 1,4-Bis(fluorendimethylsilyl)benzol: Zu einer Lösung von Fluoren (5050 mg; 30,38 mmol) in Diethylether wurden langsam 12,15 ml 2,5 M *n*BuLi (30,38 mmol) zugetropft, und bei RT für 30 min gerührt. Die orange Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt und die ebenfalls gekühlte Lösung von 1,4-Bis(chlorodimethylsilyl)benzol (4000 mg; 15,19 mmol) in Diethylether zugetropft, wobei farbloser Niederschlag ausfiel. Die Reaktionsmischung wurde für 20 Stunden bei RT gerührt und danach auf Eis gegossen. Die Reaktionsmischung wurde vollständig eingeeengt und der verbliebene Rückstand erneut in Dichlormethan aufgenommen, dreimal mit Wasser ausgeschüttelt, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation des Produktes konzentriert. Bei 7 °C fiel das gewünschte Produkt als große gelbliche Nadeln kristallin aus. (Ausbeute: 3650 mg; 6,99 mmol; 46%) ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 0.12 (s, 12H, SiMe₂), 4.09 (s, 2H, Fl-H), 7.17-7.36 (m, 16H, Fl-arom), 7.83 (d, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 4H, benzol-arom); ¹³C NMR (75 MHz, Benzol-*d*₆, 20 °C): δ = -4.9 (SiMe₂), 42.1 (Fl-H), C_{ar}: 120.3, 124.6, 125.9, 126.3, 133.7, 138.6, 141.2, 145.6

Synthese von 4: 1,4-Bis(fluorendimethylsilyl)benzol (400 mg; 0,765 mmol) wurden zusammen mit (DMAT₂Ca) (959 mg; 1,606 mmol) in 10 ml Benzol gelöst und für 2 Stunden bei 65 °C gerührt. Danach hat man die dunkelgelbe Reaktionsmischung vollständig eingeeengt und den verbliebenen Rückstand dreimal mit Pentan gewaschen. Das gewünschte Produkt blieb nach trocknen am Hochvakuum als dunkelgelber Feststoff sauber zurück. (Ausbeute: 629 mg; 0,54 mmol; 71 %)



¹H NMR (500 MHz, Benzol-*d*₆, 20 °C): δ = 0.32 (s, 1H, 7), 0.42 (s, 9H, 8), 0.81 (s, 3H, 23), 0.83 (s, 3H, 23), 0.90 (m, THF), 1.88 (s, 6H, 9), 2.53 (m, THF), 6.15 (t, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 1H, 3), 6.26 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 1H, 4), 6.63 (t, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1H, 2), 6.87 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 1H, 1), 7.05 (m, 2H, 14, 19), 7.25 (m, 2H, 13, 20), 7.53 (s, 2H, 25), 7.82 (dd, ³J(H,H) = 6.1 Hz, 7.8 Hz, 1H, 12), 7.92 (dd, ³J(H,H) = 5.2 Hz, 8.1 Hz, 1H, 21), 8.17 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 1H, 15 oder 18), 8.19 (d, ³J(H,H) = 8.0 Hz, 1H, 15 oder 18); ¹³C NMR (125 MHz, Benzol-*d*₆, 20 °C): δ = 1.2 (23), 2.2 (8), 41.4 (9), 44.3 (9), 44.7 (7), 112.7 (3), 116.5 (19), 116.8 (14), 119.2 (4), 121.5 (12, 15, 18, 21), 124.2 (1, 13), 126.0 (20), 126.3 (2), 133.6 (25), 134.8 (5), 142.0 (24), 146.9 (6)

Literaturverzeichnis

- [1] Übersicht: Copéret, C.; Chabanas, M.; Saint-Arroman, R. P.; Basset, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 156.
- [2] (a) Ertl, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3524. (b) Thomas, J. M.; Raja, R.; Lewis, D. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6456.
- [3] Marks, T. J. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 57.
- [4] Buch, F.; Brettar, J.; Harder, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2741.
- [5] Harder, S.; Feil, F.; Weeber, A. *Organometallics* **2001**, *20*, 1044.
- [6] (a) Bradley, D. C.; Hursthouse, M. B.; Ibrahim, A. A.; Malik, K. M. A.; Motevalli, M.; Moseler, R.; Powell, H.; Runnacles, J. D.; Sullivan, A. C. *Polyhedron* **1990**, *9*, 2959. (b) Westerhausen, M.; Schwarz, W. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *604*, 127.
- [7] (a) McDonald, R. S. *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 1168. (b) Bartram, M. E.; Michalske, T. A.; Rogers Jr, J. W. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4453.
- [8] (a) Gauvin, R. M.; Mortreux, A. *Chem. Comm.* **2005**, 1146. (b) Gauvin, R. M.; Delevoye, L.; Hassan, R. A.; Keldenich, J.; Mortreux, A. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1062.
- [9] Zhuravlev, L. T. *Langmuir* **1987**, *3*, 316.
- [10] Übersichten: (a) Brown, S. P.; Spiess, H. W. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4125. (b) Bonhomme, C.; Coelho, C.; Baccile, N.; Gervais, C.; Azais, T.; Babonneau, F. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 738.
- [11] (a) Hertl, W.; Hair, M. L. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 2181. (b) Windorf, D. W.; Maciel, G. F. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 5208.
- [12] Lorenz, V.; Blaurock, S.; Edelmann, F. T. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 441.
- [13] Avent, A. G.; Crimmin, M. R.; Hill, M. S.; Hitchcock, P. B. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1242.
- [14] Ruspic, C.; Nembenna, S.; Hofmeister, A.; Magull, J.; Harder, S.; Roesky, H. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15000.
- [15] Harder, S.; Brettar, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *45*, 3474.
- [16] Lucovsky, G.; Yang, J.; Chao, S. S.; Tyler, J. E.; Czubytyj, W. *Phys. Rev. B* **1983**, *28*, 3225.
- [17] (a) Harder, S.; Feil, F.; Knoll, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4261. (b) Piesik, D. F. J.; Häbe, K.; Harder, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5652.
- [18] Nguyen, B. T. *U.S. Pat. Appl. Publ.* **2003**, USXXCO US 2003233005 A1 20031218 CAN 140:16814 AN 2003:991235
- [19] Sukwon, H.; Tian, S.; Metz, M. V.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14768.
- [20] Feil, F. *Dissertation*, **2002**, Universität Konstanz

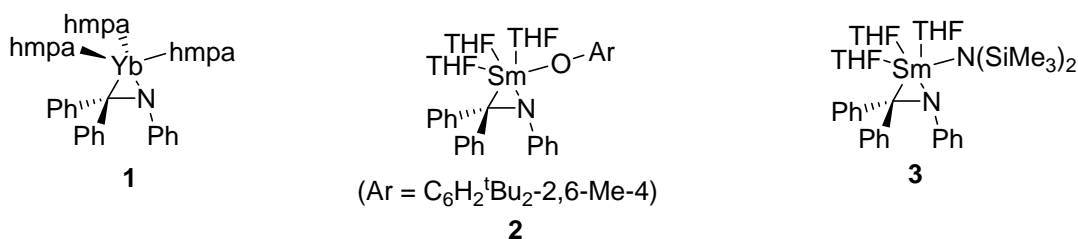
5. Kapitel

Das Azametalcyclopropan $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$: Eine Calcium Alternative zu einem vielseitigen Ytterbium(II) Katalysator

Einführung

5.1 Azametalcyclopropane

Für die Synthese von Azametalcyclopropanen kann man sich verschiedenster Synthesemethoden bedienen. Beispielsweise ist eine der ältesten Darstellungsmethoden die Reaktion zwischen $\text{Cp}^*_2\text{ZrH}_2$ und ArNC ,^[1] β -H Eliminierung bei Metallamiden,^[2] Reaktion mit Phosphaazaallenen,^[3] Insertionen von Isocyanaten^[4] oder die direkte Reduktion von Iminen.^[5] Obwohl das Diphenylmethylen-*N*-phenylimin ein besonders leicht zugängliches Imin ist, sind bisher nur drei $\text{M}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})$ Komplexe dargestellt und charakterisiert worden.^[5c,6]



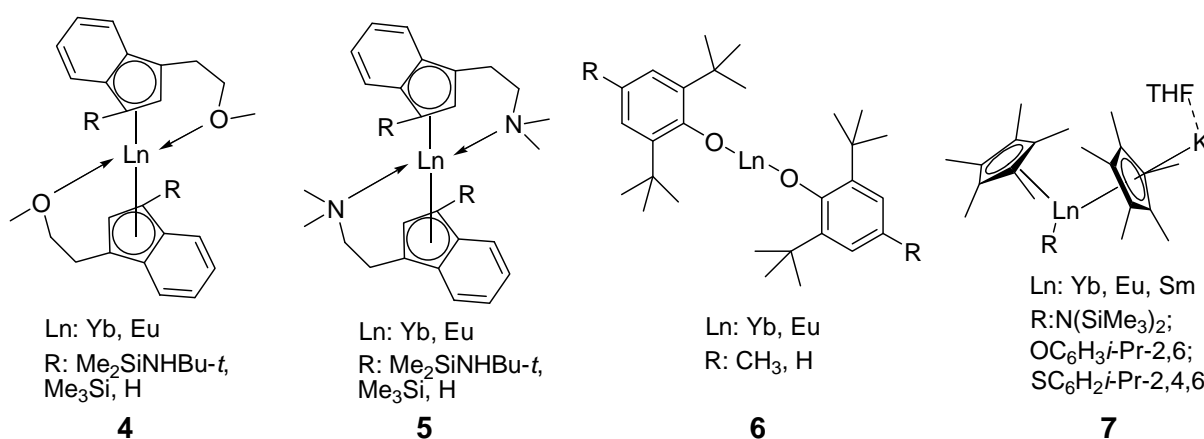
Alle drei Komplexe wurden durch die direkte Reduktion des Imins dargestellt.

5.2 Katalyse mit Ln^{II} Komplexen

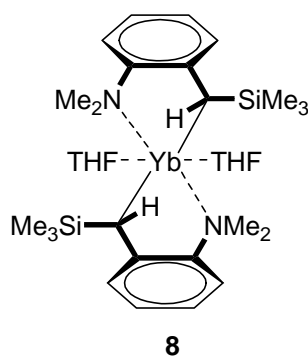
Obwohl das Gebiet der Katalyse mit Lanthanoid Komplexen in den letzten zwei Dekaden eine rasante Entwicklung genommen hat^[7] und Katalysen mit Lanthanoidiodiden, speziell

SmI_2 ,^[7b,g,8] schon seit langem bekannt sind, sind Ln^{II} Komplexe in der Katalyse nach wie vor eine Rarität. Einige der wenigen Beispiele sind $\text{Yb}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ und die Indenyl Ln Komplexe **4** und **5** in der Polymerisation von Methylmethacrylat,^[9] $\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ und $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ in der Polymerisation von Lactonen,^[10] $(\text{ArO})_2\text{Ln}(\text{THF})_3$ **6** in der Polymerisation von Lactonen, *N*-Phenyl-maleimid und Trimethylencarbonat^[11] und $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ln}(\text{II})(\text{R})(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{K}(\text{THF})_n]$ **7** in der Polymerisation von Styrol und Ethylen.^[12]

Alle diese Katalysatoren haben gemeinsam, dass sie im Initiierungsschritt der Katalysen zu Ln^{III} oxidiert werden und somit ein Ln^{III} Komplex die katalytisch aktive Spezies ist.



Es sind nur zwei Ln^{II} Katalysatoren bekannt die wahrscheinlich auch während der Katalyse in der Oxidationsstufe +II vorliegen. Dies ist zum einen der von Harder synthetisierte benzylische Yb^{II} Komplex **8**,^[13] der als Katalysator in der Polymerisation von Styrol fungiert, zum anderen der von Takaki *et al.* synthetisierte Azametallcyclopropan Komplex $\text{Yb}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ ^[6] **1**, der in einer ganzen Reihe von Reaktionen als Katalysator dient und dem kürzlich ein eigener Übersichtsartikel gewidmet wurde.^[14]



Dieser äußerst leicht zugängliche Yb^{II} Komplex **1** katalysiert die Isomerisierung von Alkinen,^[15] dehydrierende Silylierung von Alkinen,^[16] dehydrierende Silylierung von Aminen,^[17] Hydrosilylierung von Iminen,^[17] Hydrosilylierung von Olefinen,^[18] dehydrierende Polymerisation von Phenylsilan^[14] und die intermolekulare Hydrophosphonierung von Alkinen.^[19]

Der klare Rückstand der Ln^{II} Chemie gegenüber der Ln^{III} Chemie hat hauptsächlich zwei Gründe. Zum einen macht der viel größere Ionenradius von Ln^{II} es deutlich schwieriger die Koordinationssphäre abzusättigen,^[20] zum anderen führt die schwächere und heteropolarere Bindung der Liganden zu geringerer Komplexstabilität und begünstigt Ligandenaustausch (beispielsweise Schlenk Gleichgewicht).^[20]

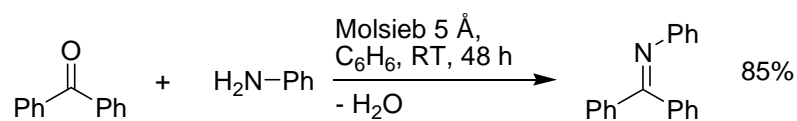
Diese Probleme sind auch aus der Chemie der schweren Erdalkalimetalle bekannt und tatsächlich hat man viele Parallelen zwischen beiden Bereichen der Chemie gefunden. So gibt es beispielsweise viele Beweise für die außergewöhnlichen Ähnlichkeiten der Chemie von Ca²⁺ und Yb²⁺.^[13, 20]

Es gibt mehrere Gründe dafür, das Ca Analogon des von Takaki *et al.* synthetisierten Yb^{II} Komplex **1** zu synthetisieren und seine möglichen katalytischen Anwendungen zu testen: 1) wäre das Ca Analogon der erste Azametallo-cyclopropankomplex eines Hauptgruppenmetalls 2) würde es zur Erforschung der Ähnlichkeiten / Unterschiede in der Chemie von Ca²⁺ und Yb²⁺ beitragen 3) erfolgreiche katalytische Anwendungen würden substantiellen Beitrag zur Forschung auf dem Gebiet der homogenen Ca Katalyse bedeuten 4) könnte das Ca Analogon als sehr viel kostengünstigere Alternative zum Yb Katalysator dienen (1 mol Ca, 6 €; 1 mol Yb, 2637 €).^[21]

Resultate und Diskussion

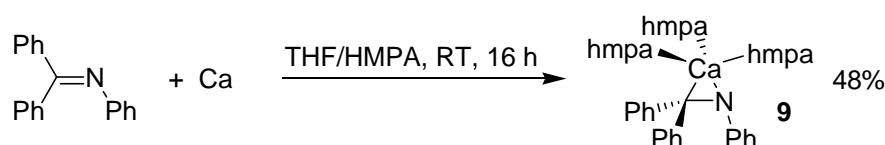
5.3 Synthese von Ca(η^2 -Ph₂CNPh)(hmpa)₃

Diphenylmethylen-*N*-phenylimin wurde durch Umsetzung von Benzophenon mit Anilin in Gegenwart von Molekularsieb nach einer Vorschrift von Westheimer synthetisiert.^[22] Nach umkristallisieren aus Ethanol erhielt man das gewünschte Produkt als gelbe Plättchen in 85% Ausbeute:



Der extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Azametallo-cyclopropankomplex Ca(η^2 -Ph₂CNPh)(hmpa)₃ kann weitgehend analog zum Ytterbiumkomplex synthetisiert werden.^[6]

Zu einer gelben Lösung des Diphenylmethylen-*N*-phenylimins in einer THF/HMPA 4/1 Mischung gibt man metallisches Calcium in Form kommerziell erhältlicher Calciummetallkörner (Aldrich, 99% Reinheit). Langsam färbt sich die Reaktionsmischung dunkelrot und der gewünschte Calciumkomplex fällt als dunkelroter Niederschlag aus. Das Produkt kann in Form großer dunkelroter Nadeln in 48% Ausbeute aus heißer THF/HMPA Mischung auskristallisiert werden:



Die erhaltenen Kristalle sind extrem luftempfindlich. Selbst unter Paraffinöl tritt sofortige Entfärbung auf. Für die allgemeine Benutzung von $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ als Katalysator kann man durch die in situ Darstellung des Komplexes in einer unkomplizierten Ein-Topf-Synthese, wie für $\text{Yb}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ beschrieben, auf die Isolierung verzichten.

Führt man die beschriebene Synthese analog in HMPA freiem THF durch um so zu dem HMPA freien $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})$ Komplex zu gelangen, so erhält man einen dunkelroten Feststoff, welcher nicht in aprotischen Lösemitteln wie beispielsweise Benzol, Toluol oder THF gelöst werden kann. Quench-Experimente mit CD_3OD deuten auf einen Komplex mit der Zusammensetzung $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{THF})_{3,3}$ hin. Bei Zugabe von 1 äq DIPPnacnacH β -Diketiminatligand (DIPPnacnac steht für $(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2)$)^[23] ging der dunkelrote Feststoff sofort in Lösung wobei die Farbe von dunkelrot nach grüngelb wechselte. Benutzt man den $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{THF})_{3,3}$ Feststoff als Suspension in THF als Katalysator für die Hydrosilylierung von Diphenylethylen mit Phenylsilan, so findet man nach 16 Stunden bei 50 °C einen vollständigen Umsatz zu 2,2-Diphenyl-1-(phenylsilyl)ethan. Bei dieser Reaktion fällt auf, dass selbst nach vollständigem Umsatz der Substrate nur geringste Mengen des als Katalysator eingesetzten Feststoffes in Lösung gegangen sind. Die Synthese des $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})$ Komplexes in HMPA freiem THF wurde auch bei der Zugabe von 3 äq Methyl-*N*-morpholin-*N*-oxid (NMO), einem bekannten HMPA Austauschreagenz,^[24] durchgeführt. Es konnte, wie auch bei Zugabe von 3 äq NMO in Toluol bei 85 °C und in Dioxan bei 85 °C, keine Reaktion beobachtet werden. Versuche einen heteroleptischen Calciumamid Komplex durch Zugabe von 1 äq $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ zur HMPA freien Reaktionsmischung in THF direkt zu synthetisieren, führten auch zu keinem isolierbaren Reaktionsprodukt.

Ersetzte man bei der Synthese von $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ metallisches Ca durch Sr oder Ba, so konnte man einen analogen Reaktionsverlauf zur Synthese von $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ beobachten, allerdings schlugen sämtliche Kristallisationsversuche fehl.

5.4 Struktur von $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$

Von den erhaltenen dunkelroten Nadeln konnte eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden.

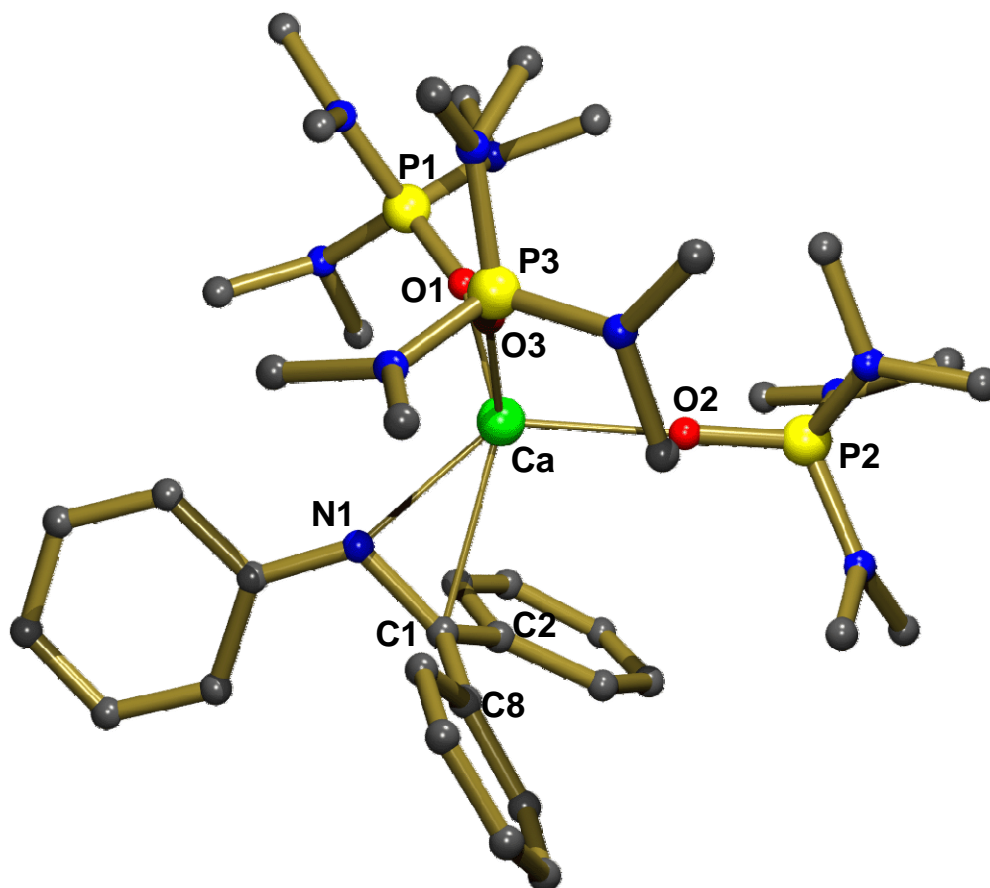


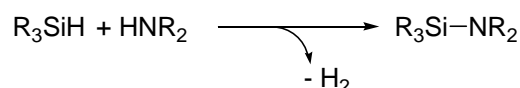
Abb. 5. 1: Kristallstruktur von $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ ohne Wasserstoffatome. Ausgewählte Bindungslängen (Å) (die Werte für $\text{Yb}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ sind in eckigen Klammern angegeben): Ca-C1 2,611(2) [2,679(2)]; Ca-N1 2,281(1) [2,318(2)]; Ca-O1 2,245(1) [2,275(1)]; Ca-O2 2,245(1) [2,320(1)]; Ca-O1 2,271(1) [2,298(1)]; C1-N1 1,451(2) [1,43(3)]; Bindungswinkel (°): Ca-C1-N1 60,59(7) [59,9(9)]; Ca-N1-C1 85,75(8) [87,8(1)].

Obschon die Bindungslängen im Yb Komplex leicht kürzer sind kristallisiert der $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ Komplex isomorph zu dem Yb Analogon (Abb. 5. 1).^[6] Die Komplexe sind Monomere und das Metall ist fünffach koordiniert. Obwohl die Komplexe scheinbar eine tetraedrische pyramidenartige Anordnung, bestehend aus drei koordinierenden HMPA Liganden und dem $\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh}$ Liganden aufweisen, zeigen ihre Strukturen die zu erwartenden Merkmale für einen dianionischen $\text{Ph}_2\text{C}^{--}(\text{Ph})\text{N}^-$ Liganden und sind sehr gut mit den beiden anderen $\text{Sm}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})$ Komplexen **2** und **3** vergleichbar.^[5c] Die Summe

der Bindungswinkel von N1, C2 und C8 um C1 ist $359,9(1)^\circ$, welches einer perfekten sp^2 Hybridisierung entspricht. Dieses ist in guter Übereinstimmung mit den Komplexen **1** ($359(1)^\circ$), **2** ($357,3(7)^\circ$) und **3** ($356,9(5)^\circ$).^[5c,6] Die planare Struktur der Imin Ausgangsverbindung $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NPh}$ ist einer Struktur gewichen, in welcher der Ph–N Vektor nahezu senkrecht auf der durch N1, C1, C2 und C8 aufgespannten Ebene steht. Die C(Ph)–N1–C1–C(2,8) Torsionswinkel betragen $102,3(2)^\circ$ und $-81,5(2)^\circ$. Der C1–N1 Bindungsabstand beträgt $1,451(2) \text{ \AA}$ was einer C–N Einfachbindung entspricht (C–N Einfachbindung $1,45 \text{ \AA}$ und C–N Doppelbindung $1,27 \text{ \AA}$).^[25] Auch hier besteht exzellente Übereinstimmung mit den Komplexen **1** ($1,43(1) \text{ \AA}$), **2** ($1,450(10) \text{ \AA}$) und **3** ($1,450(7) \text{ \AA}$).^[6,5c] Die Ca–N1 Bindungslänge beträgt $2,281(1) \text{ \AA}$ was gut vergleichbar ist mit der Ca–N Bindungslänge von $2,275(7) \text{ \AA}$ in $[\text{Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]_2$ ^[26] und etwas länger als die Metall–Stickstoff-Bindung in den beiden Sm Komplexen **2** ($2,255(6) \text{ \AA}$) und **3** ($2,203(6) \text{ \AA}$).^[5c] Der Ca–C1 Bindungsabstand ist $2,611(1) \text{ \AA}$ und folglich im Bereich für Ca–C σ Bindungen in Dibenzylcalcium Komplexen ($2,59\text{--}2,65 \text{ \AA}$)^[27] und ist somit auch ein wenig länger als die Metall–Kohlenstoff-Bindungen der beiden Sm Komplexe **2** ($2,557(7) \text{ \AA}$) und **3** ($2,588(7) \text{ \AA}$).^[5c]

5.5 Dehydrierende Silylierung von Aminen

Als dehydrierende Silylierung von Aminen, bezeichnet man die Kupplung von Silanen an Amine unter Eliminierung von Wasserstoff.



Um möglichst gute Vergleichbarkeit mit der katalytischen Aktivität des $\text{Yb}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ Komplexes zu erzielen, wurde sich auf die Umsetzung von Substraten konzentriert, die auch schon mit dem Yb Katalysator umgesetzt worden waren. Bei den Katalyseexperimenten wurde auf Durchführung und Reaktionsbedingungen analog zu den Yb Experimenten geachtet.^[17] Die benötigte Menge des Azametallcyclopropankomplexes $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ wurde zu einer Lösung von Triphenylsilan und Amin in THF bei Raumtemperatur gegeben. Im Allgemeinen konnte sofortige Gasentwicklung beobachtet werden. Um die Umsatzraten verfolgen zu können, wurden in regelmäßigen Abständen Proben genommen und durch ^1H -NMR-Spektroskopie und GC/MS untersucht. Alle Produkte konnten durch Vergleich der ^1H -NMR-Spektren mit Literaturdaten charakterisiert werden.^[17]

Die Ausbeuten wurden durch Integration der Substrat und Produkt Signale in den ^1H -NMR-Spektren bestimmt.

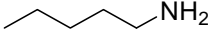
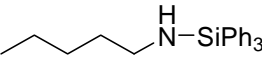
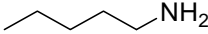
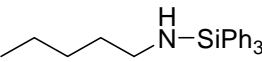
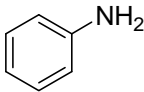
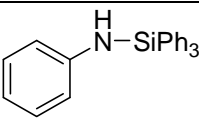
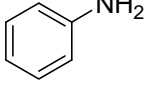
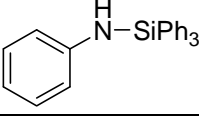
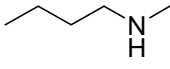
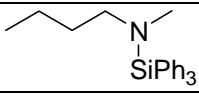
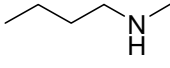
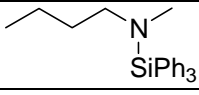
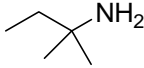
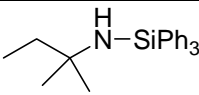
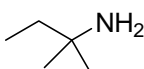
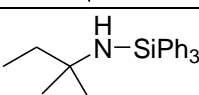
Eintrag	Amin	Produkt	Kat.	mol % Kat.	t (h)	Umsatz (%)
1			9	3	0,5	>98
2 ^[17]			1	3	2	93
3			9	10	20	69
4 ^[17]			1	10	20	56
5			9	10	3	95
6 ^[17]			1	10	5	95
7			9	10	24	55
8 ^[17]			1	10	192	81

Tabelle 5. 1: Zusammenfassung der Ergebnisse für die dehydrogenative Silylierung von Aminen mit Ph_3SiH . Alle Reaktionen wurden bei 20 °C in THF durchgeführt

Die dehydrierende Silylierung von *n*-Pentylamin mit $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ ist schon bei Raumtemperatur eine sauber und zügig ablaufende Reaktion (Tabelle 5. 1, Eintrag 1). Dieses Ergebnis ist in Einklang mit den von Takaki *et al.* (Eintrag 2) gefundenen Resultaten für das Yb Analogon. Auch das sterisch anspruchsvollere sekundäre Amin *N*-Methyl-*N*-butylamin reagiert zügig und die Resultate für den Ca-Katalysator decken sich mit den zuvor veröffentlichten Resultaten für den Yb-Katalysator (Einträge 5 und 6). Primäre Amine mit tertiären Alkylsubstituenten reagieren deutlich langsamer (Eintrag 7), was aber auch schon von Takaki *et al.* für die Yb katalysierten Umsetzungen gezeigt wurde (Eintrag 8). Außerdem verläuft der Umsatz von Anilin bei beiden Katalysatoren recht langsam (Einträge 3 und 4).

Des Weiteren wurde die katalytische Wirksamkeit von $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ mit der des bereits für die Hydrosilylierung von Alkenen benutzten Ca-Katalysators Bis(2-Me₂N- α -Me₃Si-benzyl)calcium-(THF)₂ (DMAT₂Ca) verglichen.^[28] Obwohl die Umsetzung mit DMAT₂Ca für die dehydrierende Silylierung von *n*-Pentylamin mit Triphenylsilan vergleichbar gut verläuft (5 mol % DMAT₂Ca; 0,5h; 95% Umsatz bei 20 °C in THF) findet

man praktisch keine Aktivität für die Umsetzung mit Anilin (10 mol % DMAT_2Ca ; 20h; 1% Umsatz bei 20 °C in THF). Da auch in diesem Fall kein Niederschlag beobachtet werden konnte, müssen die Unterschiede in der katalytischen Aktivität von $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ und DMAT_2Ca entweder durch unterschiedliche katalytisch aktive Intermediate oder den aktivierenden Effekt von HMPA erklärbar sein. Tatsächlich erhöhte die Zugabe von 3eq HMPA den Umsatz bei der dehydrierenden Silylierung von Anilin deutlich (10 mol % DMAT_2Ca + 3eq HMPA; 20h; 48% Umsatz bei 20 °C in THF). Daher ist anzunehmen, dass HMPA eine entscheidende Rolle in diesen katalytischen Systemen spielt.

Aufgrund der ausgesprochen guten Übereinstimmung der Ergebnisse bei der dehydrierenden Silylierung von Aminen für $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ und $\text{Yb}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ und den großen Gemeinsamkeiten in der Chemie von Ca^{II} und Yb^{II} ist davon auszugehen, dass der für den Yb-Katalysator vorgeschlagene Katalysezyklus^[14,17] auch für die Ca katalysierten Reaktionen gilt (Abb. 5. 2).

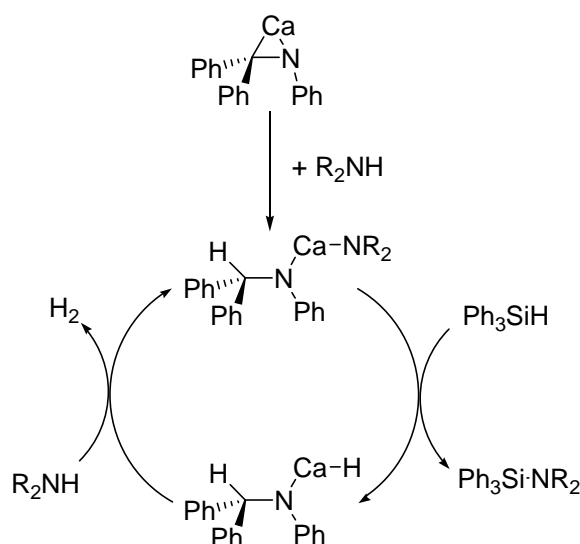


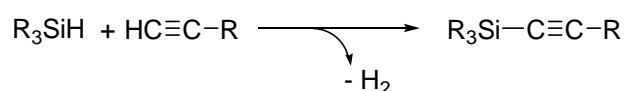
Abb. 5. 2: Vorgeschlagener Mechanismus für die $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ katalysierte dehydrogenative Silylierung von Aminen mit Ph_3SiH

Hierbei würde der Calcium-Imin-Komplex zunächst mit dem Amin zu einem Calcium-Bisamid-Komplex reagieren. Dieser würde im nächsten Schritt mit Triphenylsilan zum gewünschten Aminosilan und einem intermediär auftretenden heteroleptischen Calciumhydrid weiterreagieren. Ein Beispiel für ein heteroleptisches Calciumhydrid konnte unlängst von Harder *et al.* dargestellt werden.^[29] Dann wird mit einem zweiten Äquivalent des Amins unter Wasserstoff Entwicklung das Calcium-Bisamid erneut gebildet. Beim Yb Katalysator spielen sterische und elektronische Effekte der Substituenten am Stickstoff des Imin Liganden eine große Rolle in der Aktivität des Katalysators.^[17] Daher ist es wahrscheinlich, dass der $\text{Ph}_2(\text{H})\text{C}(\text{Ph})\text{N}^-$ Ligand während der gesamten Umsetzung als passiver Rest am Zentralatom

gebunden bleibt und nicht durch azide Substrate protoniert oder durch σ -Bindungs-Metathese mit Silanen abgespalten wird. Bei den Untersuchungen der Katalysemischungen mittels GC/MS konnte niemals ein Additionsprodukt des Liganden mit einem Silan detektiert werden, sondern immer nur das zweifach protonierte Imin Ph_2HCNHPH , welches nach wässriger Aufarbeitung auch zu erwarten war.

5.6 Dehydrierende Silylierung von Alkinen

Als dehydrierende Silylierung von Alkinen bezeichnet man die Kupplung von Silanen an Alkine unter Eliminierung von Wasserstoff.



Obwohl Alkinsilane durch stöchiometrische Reaktionen von Metallacetylenen mit Chlorsilanen gewonnen werden können, wäre eine halogenfreie, metallarme katalytisch geführte dehydrierende Silylierung beispielsweise für die Synthese von Polyalkinsilanen von Vorteil.^[14,16,30]

Da auch bei der dehydrierenden Silylierung von Alkinen möglichst gute Vergleichbarkeit mit dem von Takaki *et al.* benutzten Yb Katalysator erzielt werden sollte, hat man bei den Katalyseexperimenten auf die gleiche Wahl der Substrate, Durchführungen und Reaktionsbedingungen wie bei den Yb Experimenten geachtet.^[14,16] Es hat sich allerdings gezeigt, dass für den Calcium-Katalysator die Katalysatorbeladung um die Hälfte reduziert werden konnte. Der Calcium-Katalysator $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ wurde in THF gelöst und das Silan sowie die benötigte Menge an Alkin (1-Hexin) wurden bei Raumtemperatur zu dieser Lösung gegeben. Im Allgemeinen konnte sofortige Gasentwicklung beobachtet werden. Nach 17 Stunden wurde die Reaktion gestoppt und wässrig aufgearbeitet. Die Ausbeuten wurden durch ^1H -NMR-Spektroskopie und GC/MS bestimmt. Alle Produkte konnten durch Vergleich der ^1H -NMR-Spektren sowie der Massenspektren mit Literaturdaten charakterisiert werden.^[16]

Eintrag	Substrate	Produkte	Verhältnis	Kat.	mol % Kat.	Umsatz
1	$\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{H}$ + Ph_3SiH	$\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{SiPh}_3$	–	9	5	81 %
2 ^[16]	$\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{H}$ + Ph_3SiH	$\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{SiPh}_3$	–	1	10	82 %
3	$\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{H}$ + Ph(Me)SiH_4	a $(\text{BuC}\equiv\text{C})_2\text{Si(Me)Ph}$ b $\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{Si(H)PhMe}$	a/b = 47/53	9	5	>98 %
4 ^[16]	$\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{H}$ + Ph(Me)SiH_4	a $(\text{BuC}\equiv\text{C})_2\text{Si(Me)Ph}$ b $\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{Si(H)PhMe}$	a/b = 64/36	1	10	>98 %
5	$\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{H}$ + 2 Ph(Me)SiH_4	a $(\text{BuC}\equiv\text{C})_2\text{Si(Me)Ph}$ b $\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{Si(H)PhMe}$	a/b = 24/76	9	5	>98 %
6 ^[16]	$\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{H}$ + 2 Ph(Me)SiH_4	a $(\text{BuC}\equiv\text{C})_2\text{Si(Me)Ph}$ b $\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{Si(H)PhMe}$	a/b = 13/87	1	10	>98 %
7	2 $\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{H}$ + Ph(Me)SiH_4	a $(\text{BuC}\equiv\text{C})_2\text{Si(Me)Ph}$ b $\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{Si(H)PhMe}$	a/b = 74/26	9	5	>98 %
8 ^[16]	2 $\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{H}$ + Ph(Me)SiH_4	a $(\text{BuC}\equiv\text{C})_2\text{Si(Me)Ph}$ b $\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{Si(H)PhMe}$	a/b = 90/10	1	10	>98 %

Tabelle 5. 2: Zusammenfassung der Ergebnisse für die dehydrogenative Silylierung von 1-Hexin. Alle Reaktionen wurden bei 20 °C in THF durchgeführt, Reaktionsdauer 17h.

Die von $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ katalysierte Reaktion von 1-Hexin mit Triphenylsilan ergibt bei 5 mol% Katalysatorbeladung nach 17 Stunden 1-Triphenylsilyl-1-hexin in 81% Ausbeute (Tabelle 5. 2, Eintrag 1). Die Reaktion verläuft sauber, ohne die Bildung von Nebenprodukten wie beispielsweise Hexen oder Silylhexen. Trotz 50% Reduktion der Katalysatorbeladung stimmen die Umsatzraten mit den zuvor für den Yb Katalysator berichteten überein (Eintrag 2).^[16] Der Einsatz des sekundären Silans Ph(Me)SiH_2 ergab eine Mischung mono- und dialkinylierter Silane (Eintrag 3). Das Verhältnis der gefundenen Produkte für die Ca katalysierten Reaktionen ist leicht unterschiedlich zu dem für $\text{Yb}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ berichteten (Eintrag 4). Änderung der Produktverteilung von mono- zu dialkinyliertem Silan kann durch Änderung der Quote der Substrate erreicht werden. Überschuss an Silan erhöht den Anteil monoalkinylierten Produktes (Einträge 5 und 6) und ein Überschuss an Alkin erhöht den Anteil des dialkinylierten Produktes (Einträge 7 und 8). Obwohl die Kontrolle über die Produktverteilung in den Yb katalysierten Reaktionen leicht besser ist, sind die Trends für den Ca Katalysator im Wesentlichen analog. Ein Grund für die etwas schlechtere Selektivität könnte die Reduktion der Katalysatorbeladung um 50% sein. Für $\text{Yb}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$

hat man gefunden, dass eine Erhöhung der Katalysatorbeladung die Selektivität erhöht, aber gleichzeitig auch die Ausbeute erniedrigt.^[16]

Wie auch schon bei der dehydrierenden Silylierung von Aminen wurde auch bei der Silylierung von Alkinen DMAT_2Ca als Katalysator getestet. Die Ergebnisse sind entsprechend. Für die Umsetzung von 1-Hexin mit Triphenylsilan findet man praktisch keine Aktivität (5 mol % DMAT_2Ca ; 17h; 1% Umsatz bei 20 °C in THF). Die Zugabe von 3 äq HMPA erhöht den Umsatz deutlich (5 mol % DMAT_2Ca + 3 äq HMPA; 17h; 49% Umsatz bei 20°C in THF). Daher ist anzunehmen, dass auch bei der Silylierung von Alkinen, HMPA eine entscheidende Rolle in den katalytischen Systemen spielt.

Hinsichtlich des Katalysezyklus ist auch für die dehydrierende Silylierung von Alkinen davon auszugehen, dass, wie für die Silylierung von Aminen, der für den Yb-Katalysator vorgeschlagene Katalysezyklus^[16] auch für die Ca katalysierten Reaktionen gilt (Abb. 5. 3).

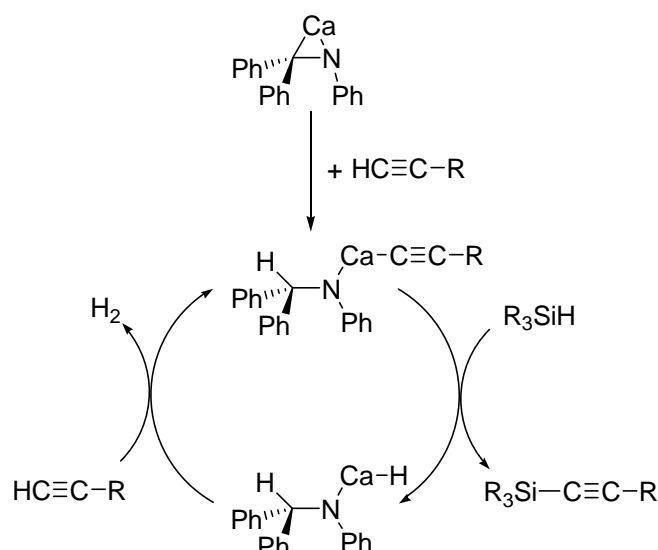


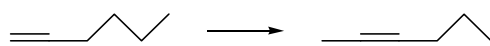
Abb. 5. 3: Vorgeschlagener Mechanismus für die $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ katalysierte dehydrogenative Silylierung von Alkinen

Der Mechanismus ist dem für die dehydrogenative Silylierung von Aminen vorgeschlagenem Mechanismus sehr ähnlich (Abb. 5. 2). Das Ca-Acetylid Intermediat wird zunächst durch Deprotonierung des 1-Alkins durch den Ca-Imin Komplex gebildet. Dieses reagiert mit dem Silan unter Freisetzung des gewünschten Alkinylsilans weiter zum heteroleptischen Ca-Hydrid, aus welchem dann unter Wasserstoffabspaltung mit einem zweiten Äquivalent des Alkins das Ca-Acetylid zurück gewonnen wird. Auch bei der Silylierung von Alkinen ist es wahrscheinlich, dass der $\text{Ph}_2(\text{H})\text{C(Ph)N}^-$ Ligand während der gesamten Umsetzung als passiver Rest am Zentralatom gebunden bleibt, da sterische und elektronische Änderungen am Liganden des Yb Komplexes großen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators haben.^[16]

Außerdem konnte auch hier nie ein Aminosilan, welches sich aus dem Liganden ableiten ließe, detektiert werden.

5.7 Isomerisierung von 1-Alkinen

Für $\text{Yb}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ ist bekannt, dass es die Isomerisierung von 1-Alkinen zu 2-Alkinen außergewöhnlich sauber katalysiert.^[15] Hierbei kommt es nicht zu der Bildung oft zu findender Nebenprodukte wie Allene oder Butadiene. Bei den Experimenten zur Vergleichbarkeit der katalytischen Aktivität von $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ mit $\text{Yb}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ wurde sich auf die Isomerisierung von 1-Hexin zu 2-Hexin beschränkt, da dieses Alkin für den Yb Katalysator die besten Ausbeuten ergab.^[15]



Um eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse der katalytischen Reaktivität des Ca Katalysators bezüglich des Yb Katalysators zu erzielen, wurden die Katalyseexperimente exakt analog zu den bereits für den Yb Katalysator beschriebenen Experimenten durchgeführt. Da das Yb/HMPA Verhältnis die Ausbeuten eindeutig beeinflusst, wurden gleiche Ca/hmpa Verhältnisse gewählt. Katalyseexperimente wurden mit 10 mol% $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ + 1 äq HMPA sowie 5 mol% $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ + 5 äq HMPA durchgeführt.

Zu dem Azametallcyclopropankomplex $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ wurde die benötigte Menge an HMPA gegeben. Dann wurde 1-Hexin zu der Mischung bei Raumtemperatur gegeben. Nach 17 Stunden wurden Proben genommen und durch ^1H -NMR-Spektroskopie und GC/MS analysiert. Alle Produkte konnten durch Vergleich der ^1H -NMR-Spektren sowie der Massen-Spektren mit Literaturdaten charakterisiert werden.^[15]

Eintrag	Katalysator	Umsatz (%)
1	9 10 mol % + 1 äq HMPA	> 98
2 ^[15]	1 10 mol % + 1 äq HMPA	89
3	9 5 mol % + 4 äq HMPA	> 98
4 ^[15]	1 5 mol % + 4 äq HMPA	95

Tabelle 5. 3: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Isomerisierung von 1-Hexin. Alle Reaktionen wurden bei 20 °C lösemittelfrei durchgeführt, Reaktionsdauer 17 h.

Insgesamt sind auch bei der Isomerisierung von 1-Hexin die Reaktivitäten beider Katalysatoren hinsichtlich Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität sehr gut miteinander

vergleichbar (Tabelle 5. 3). Auch bei diesem Prozess ist der maßgebliche Einfluss von HMPA auf die Reaktivitäten der Katalysatoren leicht ersichtlich (Tabelle 5. 3, Eintrag 3 und 4). Bemerkenswerterweise war es für den Yb Katalysator nicht möglich HMPA durch andere stark polare Additive wie beispielsweise DME oder TMEDA zu ersetzen.^[15] Der Mechanismus dieser Katalyse wird vermutlich, wie auch schon die Silylierung von Alkinen, durch die Bildung eines Ca-Acetylid Intermediates initiiert, welches dann über intermediär gebildete Allenyl- und Propargyl-Ca Spezies weiter reagiert. Auch hierbei hat die Wahl des Imin Liganden großen Einfluss auf die Reaktivität des Yb Komplexes,^[15] was die Schlussfolgerung zulässt, dass er während der gesamten Katalysedauer am Zentralatom gebunden bleibt.

5.8 Schlussfolgerung

Insgesamt kann man folgendes schlussfolgern:

1) Die Synthese und Struktur von $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ sind tatsächlich analog zu denen für $\text{Yb}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$.

2) $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ ist ein effektiver Katalysator für die dehydrierende Silylierung von Alkinen und Aminen sowie für die saubere Isomerisierung von 1-Alkinen zu 2-Alkinen. Aktivitäten und Selektivitäten dieser Reaktionen sind vergleichbar mit dem analogen Yb Komplex und es ist anzunehmen, dass der Ca Komplex auch in weiteren katalytischen Reaktionen $\text{Yb}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ ersetzen kann. Dies erweitert nicht nur deutlich die Möglichkeiten der Organocalcium Komplexe in der homogenen Katalyse, sondern zeigt auch auf, dass $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ eine leicht zugängliche und äußerst preiswerte Alternative zu dem gut studierten Yb Katalysator darstellt (1 mol Ca, 6 €; 1 mol Yb, 2637 €).^[21]

3) $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ stellt den ersten isolierten und charakterisierten Azametalcyclopropankomplex eines Hauptgruppenmetalls dar. Vor kurzem konnte von Cheng *et al.* mit der Isolierung eines Lithiaazacyclopropan ein weiterer Azametalcyclopropankomplex eines Hauptgruppenmetalls synthetisiert werden.^[31]

4) Die sehr gute Übereinstimmung im Verhalten der beiden Katalysatoren ist ein indirekter Beweis dafür, dass der Yb Komplex auch in der katalytisch aktiven Spezies tatsächlich in der Oxidationsstufe II+ vorliegt, und nicht wie andere Ln^{II} Katalysatoren zu III+ oxidiert wird.

5) Außerdem konnte gezeigt werden, dass hoch polare Lösemittel wie HMPA eine bedeutende Rolle in der Katalyse mit hoch polaren Ca oder Yb^{II} Komplexen spielen.

5.9 Experimenteller Teil

Generelles. Alle Experimente wurden unter Argon und der Verwendung getrockneter Lösemittel sowie Schlenk Technik oder in der Glovebox (Unilab von MBraun) durchgeführt. Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert: Diphenylmethylen-*N*-phenylimin^[22] und Bis(2-Me₂N- α -Me₃Si-benzyl)calcium-(THF)₂ (DMAT₂Ca).^[28a] Alle anderen Ausgangsverbindungen sind kommerziell erhältlich und wurden vor Gebrauch über frisch geriebenen Calciumhydrid getrocknet. Die NMR-Spektren wurden mit Bruker DPX300 und DRX500 Geräten aufgenommen.

Synthese von Ca(η^2 -Ph₂CNPh)(hmpa)₃: Zu einer Mischung von metallischen Calcium Körnern (99% Reinheit; circa 10-20 mesh; 160 mg; 4,0 mmol; aktiviert mit 8 μ L Br₂C₂H₄), THF (16 mL) und HMPA (4 mL) in einem Schlenk Kolben wurde Diphenylmethylen-*N*-phenylimin (1028 mg; 4,0 mmol) gegeben. Rühren dieser Mischung bei Raumtemperatur für 16 Stunden ergab eine sehr dunkel rote Suspension. Erhitzen dieser Suspension ergab eine dunkelrote Lösung welche von nicht reagierten Calciumresten dekantiert werden konnte. Langsames Abkühlen dieser Lösung ergab Ca(η^2 -Ph₂CNPh)(hmpa)₃ als große, sehr dunkel rote Nadeln, welche mittels Kristallstrukturanalyse als Zielverbindung charakterisiert werden konnten. Die Kristalle wurden mit Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet (Ausbeute: 1604 mg; 1,92 mmol; 48%). Sie sind schlecht löslich in aprotischen Lösungsmitteln wie Benzol, THF und Toluol. Im Gegensatz zu Yb(η^2 -Ph₂CNPh)(hmpa)₃ zeigen die NMR-Spektren der Calciumverbindung selbst bei 60 °C nur extrem breite Signale, welches auf langsamen Austausch hindeutet. Wie auch bei Yb(η^2 -Ph₂CNPh)(hmpa)₃ beobachtet ergibt das Quenchen der Ca(η^2 -Ph₂CNPh)(hmpa)₃-Kristalle mit CD₃OD eine Mischung von Ph₂DCNDPh (42%), Ph₂CD₂ (29%) und PhND₂ (29%). Elementaranalyse berechnet (%) für C₃₇H₆₉Ca₁N₁₀O₃P₃ + 1 kokristallisierten THF (M = 907.14): C 54,29; H 8,56; N 15,44; gefunden: C 54,39; H 8,36; N 15,73; Smp: 116 °C (Zers.). IR (Nujol): 2926 (s), 2853 (s), 1460 (s), 1298 (m), 1195 (m), 987 (s), 798 (m), 745 (m).

Katalyseexperimente zur dehydrierenden Silylierung von Aminen: Um eine gute Vergleichbarkeit der katalytischen Reaktivitäten der Calcium-Katalysatoren Ca(η^2 -Ph₂CNPh)(hmpa)₃ und (DMAT)₂Ca(THF)₂ mit den beschriebenen Resultaten für Yb(η^2 -Ph₂CNPh)(hmpa)₃^[17] zu erzielen, wurde auf eine gleiche Durchführung geachtet und gleiche Reaktionsbedingungen gewählt. Die benötigte Menge des Azametallcyclopropankomplexes Ca(η^2 -Ph₂CNPh)(hmpa)₃ beziehungsweise des Dibenzylcalciumkomplexes (DMAT)₂Ca(THF)₂ (3-10 mol %; 0,0144-0,0480 mmol) wurden zu einer Lösung des Hydrosilans (0,48 mmol) und des Amins (0,48 mmol) in THF (0,5 mL) bei Raumtemperatur gegeben. Im Allgemeinen konnte sofortige Gasentwicklung beobachtet werden. Um die Umsatzraten verfolgen zu können wurden in regelmäßigen Abständen Proben genommen und durch ¹H-NMR-Spektroskopie und GC/MS untersucht. Alle Produkte konnten durch Vergleich der ¹H-NMR-Spektren mit Literaturdaten charakterisiert werden.^[17] Die Ausbeuten wurden durch Integration der Substrat und Produkt Signale bestimmt.

N-Triphenylsilylamylamin:

Katalyseexperiment 1:

Substrate:	<i>n</i> -Pentylamin, Ph ₃ SiH
Katalysator:	Ca(η^2 -Ph ₂ CNPh)(hmpa) ₃
Katalysatorbeladung:	3 mol %
Lösungsmittel:	THF
Reaktionstemperatur:	20 °C
Reaktionsdauer:	0,5 h
Umsatz:	> 98 %

Katalyseexperiment 2:

Substrate:	<i>n</i> -Pentylamin, Ph ₃ SiH
Katalysator:	(DMAT) ₂ Ca(THF) ₂
Katalysatorbeladung:	5 mol %
Lösungsmittel:	THF
Reaktionstemperatur:	20 °C
Reaktionsdauer:	0,5 h
Umsatz:	95 %

Charakterisierung:

¹H NMR (300 MHz, THF-*d*₈, 20 °C): δ = 0.90 (t, ³*J*(H,H) = 7.0 Hz, 3H), 1.29-1.36 (m, 4H), 1.52 (quin, ³*J*(H,H) = 7.0 Hz, 2H), 1.93 (br t, ³*J*(H,H) = 7.0 Hz, 1H), 2.96 (q, ³*J*(H,H) = 7.0 Hz, 2H), 7.35-7.39 (m, 9H, arom), 7.67-7.70 (m, 6H, arom)

N*-Triphenylsilyl-1,1-dimethylpropylamin*Katalyseexperiment 1:**

Substrate:	Dimethylpropylamin, Ph ₃ SiH
Katalysator:	Ca(η ² -Ph ₂ CNPh)(hmpa) ₃
Katalysatorbeladung:	10 mol %
Lösungsmittel:	THF
Reaktionstemperatur:	20 °C
Reaktionsdauer:	24 h
Umsatz:	55 %

Charakterisierung:

¹H NMR (300 MHz, THF-*d*₈, 20 °C): δ = 0.85 (t, ³*J*(H,H) = 7.4 Hz, 3H), 1.08 (s, 6H), 1.38 (q, ³*J*(H,H) = 7.4 Hz, 2H), 1.73 (br s, 1H), 7.28-7.33 (m, 9H, arom), 7.69-7.72 (m, 6H, arom)

N*-Triphenylsilyl-*N*-methylbutylamin*Katalyseexperiment 1:**

Substrate:	<i>N</i> -Methylbutylamin, Ph ₃ SiH
Katalysator:	Ca(η ² -Ph ₂ CNPh)(hmpa) ₃
Katalysatorbeladung:	10 mol %
Lösungsmittel:	THF
Reaktionstemperatur:	20 °C
Reaktionsdauer:	3 h
Umsatz:	95 %

Charakterisierung:

¹H NMR (300 MHz, THF-*d*₈, 20 °C): δ = 0.73 (t, ³*J*(H,H) = 7.4 Hz, 3H), 1.12 (sextet, ³*J*(H,H) = 7.5 Hz, 2H), 1.47 (quin, ³*J*(H,H) = 7.6 Hz, 2H), 2.66 (s, 3H), 2.86 (t, ³*J*(H,H) = 7.5 Hz, 2H), 7.27-7.32 (m, 9H, arom), 7.58-7.61 (m, 6H, arom)

N*-Triphenylsilylanilin*Katalyseexperiment 1:**

Substrate:	Anilin, Ph ₃ SiH
Katalysator:	Ca(η ² -Ph ₂ CNPh)(hmpa) ₃
Katalysatorbeladung:	10 mol %

Lösungsmittel:	THF
Reaktionstemperatur:	20 °C
Reaktionsdauer:	20 h
Umsatz:	69 %

Katalyseexperiment 2:

Substrate:	Anilin, Ph ₃ SiH
Katalysator:	(DMAT) ₂ Ca(THF) ₂
Katalysatorbeladung:	10 mol %
Lösungsmittel:	THF
Reaktionstemperatur:	20 °C
Reaktionsdauer:	20 h
Umsatz:	1 %

Katalyseexperiment 3:

Substrate:	Anilin, Ph ₃ SiH
Katalysator:	(DMAT) ₂ Ca(THF) ₂ + 3 HMPA
Katalysatorbeladung:	10 mol %
Lösungsmittel:	THF
Reaktionstemperatur:	20 °C
Reaktionsdauer:	20 h
Umsatz:	48 %

Charakterisierung:

¹H NMR (300 MHz, THF-*d*₈, 20 °C): δ = 4.97 (br s, 1H), 6.56 (t, ³*J*(H,H) = 7.2 Hz, 1H), 6.76 (d, ³*J*(H,H) = 7.8 Hz, 2H), 6.92 (t, ³*J*(H,H) = 7.6 Hz, 2H), 7.27-7.32 (m, 9H, arom), 7.71 (d, ³*J*(H,H) = 6.2 Hz, 6H)

Katalyseexperimente zur dehydrierenden Silylierung von 1-Hexin: Um eine gute Vergleichbarkeit der katalytischen Reaktivitäten der Calcium-Katalysatoren Ca(η^2 -Ph₂CNPh)(hmpa)₃ und (DMAT)₂Ca(THF)₂ mit den beschriebenen Resultaten für Yb(η^2 -Ph₂CNPh)(hmpa)₃^[14,16] zu erzielen, wurde auf eine gleiche Durchführung geachtet und gleiche Reaktionsbedingungen gewählt. Allerdings hat sich gezeigt, dass niedrigere Katalysatorbeladungen für Ca(η^2 -Ph₂CNPh)(hmpa)₃ ausreichend sind. Die Calcium-Katalysatoren Ca(η^2 -Ph₂CNPh)(hmpa)₃ und (DMAT)₂Ca(THF)₂ (0,024 mmol) wurden in THF (0,5 mL) gelöst und das Silan (0,48 mmol) sowie die benötigte Menge an 1-Hexin (0,24; 0,48 oder 0,96 mmol) wurden dieser Lösung bei Raumtemperatur zugegeben. Im Allgemeinen konnte sofortige Gasentwicklung beobachtet werden. Nach 17 Stunden wurde die Reaktion mit Wasser und 2 M HCl gequencht und die resultierende Mischung wurde mit Diethylether extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und vollständig eingengt. Die Ausbeuten wurden durch ¹H-NMR-Spektroskopie und GC/MS bestimmt. Alle Produkte konnten durch Vergleich der ¹H-NMR-Spektren sowie der Massen-Spektren mit Literaturdaten charakterisiert werden.^[14,16]

1-Triphenylsilyl-1-hexin:**Katalyseexperiment 1:**

Substrate:	1eq 1-Hexin/1eq Ph ₃ SiH
Katalysator:	Ca(η^2 -Ph ₂ CNPh)(hmpa) ₃
Katalysatorbeladung:	5 mol %
Lösungsmittel:	THF

Reaktionstemperatur: 20 °C
 Reaktionsdauer: 17 h
 Umsatz: 81 %

Katalyseexperiment 2:

Substrate: 1eq 1-Hexin/1eq Ph₃SiH
 Katalysator: (DMAT)₂Ca(THF)₂
 Katalysatorbeladung: 5 mol %
 Lösungsmittel: THF
 Reaktionstemperatur: 20 °C
 Reaktionsdauer: 17 h
 Umsatz: 1 %

Katalyseexperiment 3:

Substrate: 1eq 1-Hexin/1eq Ph₃SiH
 Katalysator: (DMAT)₂Ca(THF)₂ + 3 HMPA
 Katalysatorbeladung: 5 mol %
 Lösungsmittel: THF
 Reaktionstemperatur: 20 °C
 Reaktionsdauer: 17 h
 Umsatz: 49 %

Charakterisierung:

¹H NMR (300 MHz, THF-*d*₈, 20 °C): δ = 0.72 (t, ³*J*(H,H) = 7.1 Hz, 3H), 1.21-1.37 (m, 4H), 2.07 (t, ³*J*(H,H) = 6.8 Hz, 2H), 7.13-7.19 (m, 9H, arom), 7.86-7.89 (m, 6H, arom); MS (70 eV): *m/z* (%): 340 [M⁺], 263 [M⁺ - Ph], 105 [SiPh]

1-Methylphenylsilyl-1-hexin / Di(1-hexinyl)methylphenylsilan:**Katalyseexperiment 1:**

Substrate: 1eq 1-Hexin/1eq Ph(Me)SiH₂
 Katalysator: Ca(η²-Ph₂CNPh)(hmpa)₃
 Katalysatorbeladung: 5 mol %
 Lösungsmittel: THF
 Reaktionstemperatur: 20 °C
 Reaktionsdauer: 17 h
 Umsatz: > 98 %
 Produktverhältnis: 1-Methylphenylsilyl-1-hexin / Di(1-hexinyl)methylphenylsilan
 53 / 47

Katalyseexperiment 2:

Substrate: 1eq 1-Hexin/2eq Ph(Me)SiH₂
 Katalysator: Ca(η²-Ph₂CNPh)(hmpa)₃
 Katalysatorbeladung: 5 mol %
 Lösungsmittel: THF
 Reaktionstemperatur: 20 °C
 Reaktionsdauer: 17 h
 Umsatz: > 98 %
 Produktverhältnis: 1-Methylphenylsilyl-1-hexin / Di(1-hexinyl)methylphenylsilan
 76 / 24

Katalyseexperiment 3:

Substrate:	1eq 1-Hexin/2eq Ph(Me)SiH ₂
Katalysator:	Ca(η^2 -Ph ₂ CNPh)(hmpa) ₃
Katalysatorbeladung:	5 mol %
Lösungsmittel:	THF
Reaktionstemperatur:	20 °C
Reaktionsdauer:	17 h
Umsatz:	> 98 %
Produktverhältnis:	1-Methylphenylsilyl-1-hexin / Di(1-hexinyl)methylphenylsilan 26 / 74

Charakterisierung 1-Methylphenylsilyl-1-hexin:

¹H NMR (300 MHz, THF-*d*₈, 20 °C): δ = 0.35 (d, ³*J*(H,H) = 3.8 Hz, 3H), 0.86 (t, ³*J*(H,H) = 7.1 Hz, 3H), 1.34-1.49 (m, 4H), 2.22 (t, ³*J*(H,H) = 6.6 Hz, 2H), 4.55 (q, ³*J*(H,H) = 3.8 Hz, 1H) 7.26-7.30 (m, 3H, arom), 7.55-7.57 (m, 2H, arom); MS (70 eV): *m/z* (%): 202 [M⁺] 187 [M⁺-CH₃], 105 [SiPh]

Charakterisierung Di(1-hexinyl)methylphenylsilan:

¹H NMR (300 MHz, THF-*d*₈, 20 °C): δ = 0.37 (s, 3H), 0.85 (t, ³*J*(H,H) = 6.9 Hz, 6H), 1.34-1.47 (m, 8H), 2.20 (t, ³*J*(H,H) = 6.8 Hz, 4H), 4.55 (q, ³*J*(H,H) = 3.8 Hz, 1H) 7.26-7.28 (m, 3H, arom), 7.62- 7.65 (m, 2H, arom); MS (70 eV): *m/z* (%): 282 [M⁺], 267 [M⁺-CH₃], 105 [SiPh]

Katalyseexperimente zur Isomerisierung von 1-Hexin: Um eine gute Vergleichbarkeit der katalytischen Reaktivität des Calcium-Katalysators Ca(η^2 -Ph₂CNPh)(hmpa)₃ zu erzielen, wurden die Katalyseexperimente exakt analog zu den bereits für den Yb(η^2 -Ph₂CNPh)(hmpa)₃^[15] Katalysator beschriebenen Experimenten durchgeführt. Da das Yb/HMPA Verhältnis die Ausbeuten eindeutig beeinflusst, wurden gleiche Ca/HMPA Verhältnisse gewählt. Katalyseexperimente wurden mit 10 mol % Ca(η^2 -Ph₂CNPh)(hmpa)₃ + 1 HMPA sowie 5 mol % Ca(η^2 -Ph₂CNPh)(hmpa)₃ + 5 HMPA durchgeführt.

Zu dem Azametallcyclopropankomplex Ca(η^2 -Ph₂CNPh)(hmpa)₃ (5 beziehungsweise 10 mol %; 0,024 beziehungsweise 0,048 mmol) wurde die benötigte Menge an HMPA (0,120 beziehungsweise 0,048 mmol) gegeben. Dann wurde 1-Hexin zu der Mischung bei Raumtemperatur gegeben. Nach 17 Stunden wurden Proben genommen und analysiert durch ¹H-NMR-Spektroskopie und GC/MS. Alle Produkte konnten durch Vergleich der ¹H-NMR-Spektren sowie der Massen-Spektren mit Literaturdaten charakterisiert werden.^[15]

2-Hexin:**Katalyseexperiment 1:**

Substrat:	1-Hexin
Katalysator:	Ca(η^2 -Ph ₂ CNPh)(hmpa) ₃ + 1 HMPA
Katalysatorbeladung:	10 mol %
Reaktionstemperatur:	20 °C
Reaktionsdauer:	17 h
Umsatz:	> 98 %

Katalyseexperiment 2:

Substrat:	1-Hexin
Katalysator:	Ca(η^2 -Ph ₂ CNPh)(hmpa) ₃ + 4 HMPA
Katalysatorbeladung:	5 mol %

Reaktionstemperatur: 20 °C
 Reaktionsdauer: 17 h
 Umsatz: > 98 %

Charakterisierung:

^1H NMR (300 MHz, THF- d_8 , 20 °C): δ = 0.95 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, 3H), 1.45 (sextet, $^3J(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, 2H), 1.71 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 2.5 Hz, 3H), 2.05 (tq, $^3J(\text{H,H})$ = 2.5 und 7.2 Hz, 2H); MS (70 eV): m/z (%): 82 [M^+]

Literaturverzeichnis

- [1] Wolczanski, P. T.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6450.
- [2] (a) Berno, P.; Gambarotta, S. *Organometallics* **1995**, *14*, 2159. (b) Buchwald, L.; Watson, B. T.; Wannamaker, M. W.; Dewan, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4486. (c) Tunge, J. A.; Gately, D. A.; Norton, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4520.
- [3] Alexander, J. B.; Glueck, D. S.; Yap, G. P. A.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **1995**, *14*, 3603.
- [4] (a) Scott, M. J.; Lippard, S. J. *Organometallics* **1997**, *16*, 5857. (b) Clark, J. R.; Fanwick, P. E.; Rothwell, I. P. *Organometallics* **1996**, *15*, 3232.
- [5] (a) Takai, K.; Ishiyama, T.; Yasue, H.; Nobunaka, T.; Itoh, M.; Oshiki, T.; Mashima, K.; Tani, K. *Organometallics* **1998**, *17*, 5128. (b) Cameron, T. M.; Ortiz, C. G.; Abboud, K. A.; Boncella, J. M.; Baker, R. T.; Scott, B. L. *Chem. Comm.* **2000**, 573. (c) Hou, Z.; Yoda, C.; Koizumi, T.; Nishiura, M.; Wakatsuki, Y.; Fukuzawa, S.; Takats, J. *Organometallics* **2003**, *22*, 3586.
- [6] Makioka, Y.; Taniguchi, Y.; Fujiwara, Y.; Takaki, K.; Hou, Z.; Wakatsuki, Y. *Organometallics* **1996**, *15*, 5476.
- [7] Übersichten: (a) Hunt, P. A. *Dalton Trans.* **2007**, 1743. (b) Aspinall, H. C. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1807. (c) Molander, G. A.; Romero, J. A. C. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2161. (d) Hou, Z.; Wakatsuki, Y. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 61. (e) Shibasaki, H. C.; Yoshikawa, N. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2187. (f) Inanaga, J.; Furuno, H.; Hayano, T. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2211. (g) Mikami, K.; Terada, M.; Matsuzawa, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3554. (h) Hou, Z.; Wakatsuki, Y. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 1. (i) Hong, S.; Marks, T. J. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673.
- [8] (a) Nomura, R.; Matsuno, T.; Endo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11666. (b) Lu, X.; Ma, S.; Zhu, J. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5129. (c) Ma, S.; Lu, X. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1990**, 2031. (d) Ma, S.; Lu, X. *Tetrahedron* **1990**, *46*, 357. Übersichten: (a) Kagan, H. B. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 10351. (b) Kagan, H. B.; Namy, J. L. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 6573. (c) Molander, G. A.; Harris, C. R. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 307. (d) Nomura, R.; Endo, T. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1605. (e) Molander, G. A. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 29.
- [9] (a) Yasuda, H. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1955. (b) Yasuda, H. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 128. (c) Zhang, K.; Zhang, W.; Wang, S.; Sheng, E.; Yang, G.; Xie, M.; Zhou, S.; Feng, Y.; Mao, L.; Huang, Z. *Dalton Trans.* **2004**, 1029. (d) Sheng, E.; Zhou, S.; Wang, S.; Yang, G.; Wu, Y.; Feng, Y.; Mao, L.; Huang, Z. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2923.
- [10] (a) Evans, W. J.; Katsumata, H. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2330. (b) Evans, W. J.; Katsumata, H. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4011.

- [11] (a) Zhao, B.; Wang, Y.; Lu, C. R.; Shen, Q.; Deng, M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 3966. (b) Zhao, B.; Wang, Y.; Lu, C. R.; Shen, Q. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 1383. (c) Nishiura, M.; Hou, Z.; Koizumi, T.; Imamoto, T.; Wakatsuki, Y. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8245.
- [12] (a) Hou, Z.; Zhang, Y.; Tezuka, H.; Xie, P.; Tardif, O.; Koizumi, T.; Yamazaki, H.; Wakatsuki, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10533. (b) Hou, Z.; Zhang, Y.; Nishiura, M.; Wakatsuki, Y. *Organometallics* **2003**, *22*, 129. (c) Hou, Z.; Tezuka, H.; Zhang, Y.; Yamazaki, H.; Wakatsuki, Y. *Macromolecules* **1998**, *31*, 8650.
- [13] Harder, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2714.
- [14] Takaki, K.; Komeyama, K.; Takehira, K. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 10381.
- [15] (a) Makioka, Y.; Saiki, A.; Takaki, K.; Taniguchi, Y.; Kitamura, T.; Fujiwara, Y. *Chem. Lett.* **1997**, 27. (b) Makioka, Y.; Taniguchi, Y.; Kitamura, T.; Fujiwara, Y.; Saiki, A.; Takaki, K. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997**, *134*, 349.
- [16] Takaki, K.; Kurioka, M.; Kamata, T.; Takehira, K.; Makioka, Y.; Fujiwara, Y. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9265.
- [17] Takaki, K.; Kamata, T.; Miura, Y.; Shishido, T.; Takehira, K. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3891.
- [18] Takaki, K.; Sonoda, K.; Kousaka, T.; Koshiji, G.; Shishido, T.; Takehira, K. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 9211.
- [19] Takaki, K.; Koshiji, G.; Komeyama, K.; Takeda, M.; Shishido, T.; Kitani, A.; Takehira, K. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6554.
- [20] (a) Eaborn, C.; Hitchcock, P. B.; Izod, K.; Lu, Z.-R.; Smith, J. D. *Organometallics* **1996**, *15*, 4783. (b) Izod, K.; Clegg, W.; Liddle, S. T. *Organometallics* **2000**, *19*, 3640. (c) Fedushkin, I. L.; Petrovskaya, T. V.; Bochkarev, M. N.; Dechert, S.; Schumann, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2474. (d) Weber, F.; Sitzmann, H.; Schultz, M.; Sofield, C. D.; Andersen, R. A. *Organometallics* **2002**, *21*, 3139. (e) Ruspice, C.; Spielmann, J.; Harder, S. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5320.
- [21] Preise aus dem Aldrich Katalog 2007-2008
- [22] Tagushi, W.; Westheimer, F. H. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1570.
- [23] Roesky, H. W.; Power, P. P.; Stender, M.; Wright, R. J.; Eichler, B. E.; Prust, J.; Olmstead, M. M. *Dalton Trans.* **2001**, 3465.
- [24] Ramachandran, P. V.; Reddy, M. V. R.; Rudd, M. T. *Chem. Comm.* **1999**, 1979.
- [25] Burkr-Laing, M.; Laing, M. *Acta Crystallogr.* **1976**, *32B*, 3216
- [26] Westerhausen, M.; Schwarz, W. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *604*, 127.
- [27] (a) Feil, F.; Harder, S. *Organometallics* **2000**, *19*, 5010. (b) Harder, S.; Feil, F.; Weeber, A. *Organometallics* **2001**, *20*, 1044. (c) Harder, S.; Müller, S.; Hübner, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 178.
- [28] (a) Harder, S.; Feil, F.; Weeber, A. *Organometallics* **2001**, *20*, 1044. (b) Buch, F.; Brettar, J.; Harder, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2741.
- [29] (a) Harder, S.; Brettar, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3474. (b) Spielmann, J.; Harder, S. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8928
- [30] Itoh, M.; Mitsuzuka, M.; Iwata, K.; Inoue, K. *Macromolecules* **1994**, *27*, 7917.
- [31] Cheng, X.; Zhang, J.; Song, H.; Cui, C. *Organometallics* **2008**, *27*, 678.

6. Kapitel

Zusammenfassung

Es sollten mögliche katalytische Anwendungen basierend auf wohl definierten Calciumkatalysatoren gefunden und entsprechende Katalysatoren dargestellt beziehungsweise verfeinert werden. Calciumbasierte Katalyse wurde für die Hydrosilylierung von Alkenen, die dehydrierende Silylierung von Alkinen und Aminen und der Isomerisierung von 1-Alkinen zu 2-Alkinen gezeigt. Des Weiteren wurden die ersten chiralen, enantiomerenreinen Calciumkatalysatoren synthetisiert und es gelang, für die Synthese von calciumbasierten Festphasenkatalysatoren, die erste Immobilisierung von Calciumkomplexen an einer Festphase.

6.1 Hydrosilylierung von Alkenen

Es wurden die ersten frühen Hauptgruppenmetallkatalysatoren für die Hydrosilylierung von Alkenen vorgestellt. Die Umsetzungen verlaufen sauber und zügig. Der Initiierungsschritt der Katalyse verläuft über die Bildung eines *in situ* generierten, hochreaktiven Metallhydrids. Interessanterweise findet für die Reaktion von DPE mit Phenylsilan bei Wechsel der Polarität, durch Änderung des Lösemittels beziehungsweise des Metalls, ein kompletter Wechsel der Regioselektivität statt. Es konnte gezeigt werden, dass dieser Wechsel der Regioselektivität mit einem ebenfalls vollständigen Wechsel des Mechanismus einhergeht. Dieses ist ein Gegensatz zu der Lanthanoid katalysierten Hydrosilylierung von Alkenen.

6.2 Enantioselektive calciumbasierte Katalyse

Es konnten die ersten chiralen β -Diketiminat-Liganden und die ersten chiralen, enantiomerenreinen, heteroleptischen Calciumkomplexe synthetisiert und mittels Röntgenstrukturanalysen charakterisiert werden. Entsprechende Komplexe wurden in der enantioselektiven intramolekularen Hydroaminierung als auch in der enantioselektiven Hydrosilylierung von Alkenen eingesetzt. Die schlechten Enantiomerenüberschüsse dieser

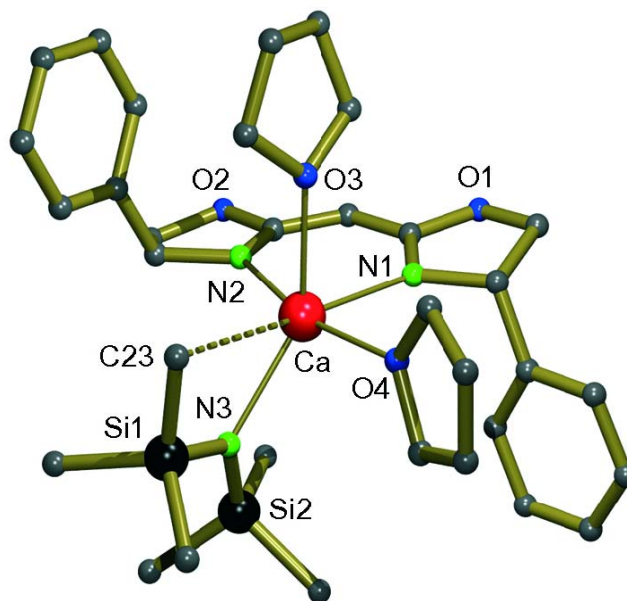


Abb. 6. 1: (Ph-BOX)Ca(N(SiMe₃)₂)·(THF)₂

katalytischen Reaktionen konnten durch Schlenk-Gleichgewichte der tatsächlich aktiven Spezies begründet werden. Schlenk-Gleichgewichte generieren homoleptische achirale Katalysatoren die bedeutend aktiver sind als die hier vorgestellten heteroleptischen chiralen Calciumkomplexe.

6.3 Immobilisieren von Calciumkomplexen an Kieselsäure

Durch die Heterogenisierung der beiden homogenen, homoleptischen Calciumkatalysatoren DMAT₂Ca und Ca[N(SiMe₃)₂]₂ konnten die ersten heterogenen, calciumbasierten Festphasenkatalysatoren mit definierten Oberflächen dargestellt werden.

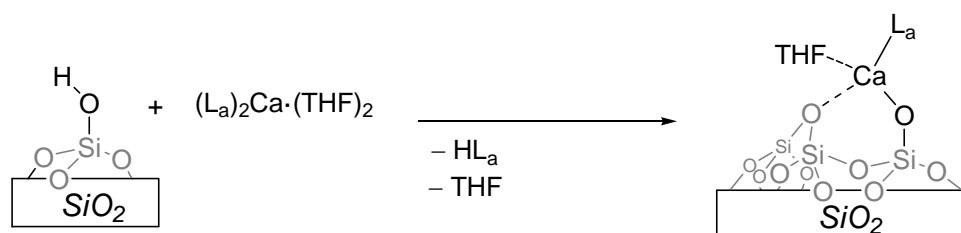


Abb. 6. 2: Immobilisierung der homoleptischen Calciumkomplexe, L_a meint den aktiven Rest

Durch Infrarot- und NMR-Spektroskopische Methoden sowie die Bestimmung der Kristallstruktur der molekularen Modellverbindung [(*t*BuO)₃SiO]₆Ca₄(OH)₂·(THF) wurde die Oberfläche des Katalysators ausgesprochen gut charakterisiert. Beide erzeugte Festphasen sind saubere und effiziente Katalysatoren. Die SiO₂-Ca(DMAT) Festphase wurde als Katalysator in der Polymerisation von Styrol als auch in der Hydrosilylierung von Alkenen

eingesetzt. $\text{SiO}_2\text{-Ca}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ wurde als Katalysator für die Hydrosilylierung und die intramolekulare Hydroaminierung von Alkenen vorgestellt.

6.4 $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ als Calcium Alternative für einen Ytterbiumkatalysator
 $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ konnte analog dem bekannten $\text{Yb}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ Komplex synthetisiert werden. $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ ist ein effektiver Katalysator für die dehydrierende Silylierung von Alkinen und Aminen sowie für die saubere Isomerisierung von 1-Alkinen zu 2-Alkinen.

Aktivitäten und Selektivitäten dieser Reaktionen sind vergleichbar mit dem Yb Komplex und es ist anzunehmen, dass der Ca Komplex auch in weiteren katalytischen Reaktionen $\text{Yb}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ ersetzen kann. Dies erweitert nicht nur deutlich die Möglichkeiten der Organocalcium Komplexe in der homogenen Katalyse,

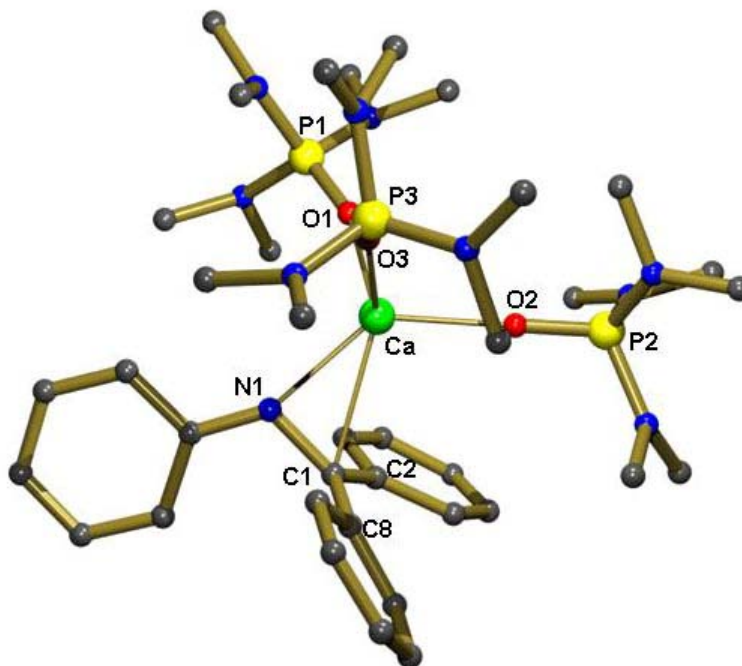


Abb. 6. 3: $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$

sondern zeigt auch auf, dass $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ eine leicht zugängliche und äußerst preiswerte Alternative zu dem gut studiertem Yb Katalysator darstellt (1 mol Ca, 6 €; 1 mol Yb, 2637 €). Darüber hinaus stellt $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$ den ersten isolierten und charakterisierten Azametallcyclopropankomplex eines Hauptgruppenmetalls dar.

Verwendete Abkürzungen

<i>t</i> Bu	<i>tertiär</i> -Butyl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
DIPP	2,6-Diisopropylphenyl
DMAT	2-Dimethylamino- α -trimethylsilyl-benzyl
DME	1,2-Dimethoxyethan
DPE	1,1-Diphenylethen
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
HMPA	Hexamethylphosphoramid
HV	Hochvakuum
L*	chiraler Ligand
L _a	aktiver Ligand
L _p	passiver Ligand
LM	Lösungsmittel
Me	Methyl
GPC	Gelpermeationschromatographie
Ph	Phenyl
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
PS	Polystyrol
R	aktiver Rest
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
TMS	Trimethylsilyl

Kristallstrukturdaten**Kapitel 2: 12**

Formel	C ₂₆ H ₃₂ KNSi·(C ₆ H ₆) _{0.5}
Formel Gewicht	464.77
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/n (No. 14)
a, b, c [Å]	12.964(2); 12.105(2); 17.214(3)
α, β, γ [°]	90; 96.331(4); 90
V [Å ³]	2684.9(8)
Z	4
ρ_{calc} [g/cm ⁻³]	1.150
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	0.258
Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.40 x 0.50
Temperatur [K]	203
$\theta_{\text{min-max}}$ = [°]	1.9; 35.0
hkl-Bereich	-20:20; -19:19; -26:27
Reflexe gemessen	85334
Reflexe unabhängig	11576
R_{int}	0.043
Reflexe _{obs} ($I > 2\sigma(I)$)	8083
Verfeinerte Parameter	306
R	0.0515
wR2	0.1412
GOF	1.02
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min/max) [e·Å ⁻³]	-0.26, 0.83

Kapitel 3: 6

Formel	C ₃₃ H ₅₁ CaN ₃ O ₄ Si ₂
Formel Gewicht	650.03
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P212121 (No. 19)
a, b, c [Å]	9.0862(2); 19.7012(4); 20.5119(4)
α, β, γ [°]	90; 90; 90
V [Å ³]	3671.82(13)
Z	4
ρ_{calc} [g/cm ⁻³]	1.176
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	0.273
Kristallgröße [mm]	0.00 x 0.00 x 0.00
Temperatur [K]	293
$\theta_{\text{min-max}}$ = [°]	2.0, 21.2
hkl-Bereich	-9:9; -20:20; -20:20
Reflexe gemessen	81299
Reflexe unabhängig	4055
R_{int}	0.047
Reflexe _{obs} ($I > 2\sigma(I)$)	3871

Verfeinerte Parameter	512
R	0.0255
$wR2$	0.0650
GOF	1.03
Flack Parameter	0.001(32)
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min/max) [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	-0.14, 0.30

Kapitel 3: 9

Formel	$\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{MgN}_4\text{O}_4$
Formel Gewicht	635.00
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21 (No. 4)
a, b, c [\AA]	9.7249(6); 16.7207(11); 10.2868(7)
α, β, γ [$^\circ$]	90; 92.529(4); 90
V [\AA^3]	1671.08(19)
Z	2
ρ_{calc} [g/cm^{-3}]	1.262
μ (Mo $K\alpha$) [mm^{-1}]	0.100
Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.30 x 0.60
Temperatur [K]	203
$\theta_{\text{min-max}}$ [$^\circ$]	2.0, 29.2
hkl-Bereich	-13:13; -22:22; -14:13
Reflexe gemessen	35279
Reflexe unabhängig	8827
R_{int}	0.030
Reflexe _{obs} ($I > 2\sigma(I)$)	7374
Verfeinerte Parameter	424
R	0.0403
$wR2$	0.1020
GOF	1.05
Flack Parameter	-0.08(15)
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min/max) [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	-0.23, 0.25

Kapitel 3: 24

Formel	$\text{C}_{70}\text{H}_{106}\text{Ca}_2\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_2$
Formel Gewicht	1369.55
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/n (No. 14)
a, b, c [\AA]	10(2); 19.13900; 18.30700
α, β, γ [$^\circ$]	90; 91.6600; 90
V [\AA^3]	3502
Z	2
ρ_{calc} [g/cm^{-3}]	1.300
μ (Mo $K\alpha$) [mm^{-1}]	1.088
Kristallgröße [mm]	0.00 x 0.00 x 0.00
Temperatur [K]	193

$\theta_{\min-\max} = [^\circ]$	1.5, 28.8
hkl-Bereich	-13:13; 0:25; 0:24
Reflexe gemessen	22642
Reflexe unabhängig	22642
R_{int}	0.000
Reflexe _{obs} ($I > 2\sigma(I)$)	12411
Verfeinerte Parameter	377
R	0.0458
$wR2$	0.0969
GOF	0.91
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min/max) [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	-0.96, 0.54

Kapitel 3: 30

Formel	$\text{C}_{98}\text{H}_{122}\text{Ca}_4\text{N}_6\text{O}_6\text{Si}_4$
Formel Gewicht	1752.70
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P21212 (No. 18)
a, b, c [\AA]	17.1518(8); 18.1460(8); 18.1598(8)
$\alpha, \beta, \gamma [^\circ]$	90; 90; 90
V [\AA^3]	5652.0(4)
Z	2
ρ_{calc} [g/cm^{-3}]	1.030
μ (Mo K α) [mm^{-1}]	0.280
Kristallgröße [mm]	0.00 x 0.00 x 0.00
Temperatur [K]	203
$\theta_{\min-\max} = [^\circ]$	1.1, 24.2
hkl-Bereich	-19:19; -20:20; -20:20
Reflexe gemessen	93050
Reflexe unabhängig	9026
R_{int}	0.143
Reflexe _{obs} ($I > 2\sigma(I)$)	6410
Verfeinerte Parameter	538
R	0.0704
$wR2$	0.1826
GOF	1.04
Flack Parameter	0.081(53)
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min/max) [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	-0.27, 0.26

Kapitel 4: 2

2 war verzwillingt und wurde daher als Inversionszwilling verfeinert mit BASF = 0.49(3)

Formel	$\text{C}_{76}\text{H}_{170}\text{Ca}_4\text{O}_{27}\text{Si}_6$
Formel Gewicht	1844.99
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P1 (No. 1)
a, b, c [\AA]	14.0780(13); 14.8270(13); 15.6881(15)
$\alpha, \beta, \gamma [^\circ]$	92.338(5); 107.983(5); 117.059(5)

V [Å ³]	2709.5(5)
Z	1
ρ_{calc} [g/cm ⁻³]	1.131
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	0.328
Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.50 x 0.50
Temperatur [K]	203
$\theta_{\text{min-max}}$ [=°]	1.6, 27.7
hkl-Bereich	-18:18; -19:19; -20:20
Reflexe gemessen	53379
Reflexe unabhängig	22610
R_{int}	0.036
Reflexe _{obs} ($I > 2\sigma(I)$)	18252
Verfeinerte Parameter	1053
R	0.0696
$wR2$	0.2064
GOF	0.99
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min/max) [e·Å ⁻³]	-0.57, 0.71

Kapitel 5: Ca(η^2 -Ph₂CNPh)(hmpa)₃

Formel	C ₃₇ H ₆₉ CaN ₁₀ O ₃ P ₃
Formel Gewicht	835.01
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P21/n (No. 14)
a, b, c [Å]	11.5977(4); 20.7073(8); 20.6254(7)
α, β, γ [°]	90; 101.527(2); 90
V [Å ³]	4853.4(3)
Z	4
ρ_{calc} [g/cm ⁻³]	1.143
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	0.270
Kristallgröße [mm]	0.00 x 0.00 x 0.00
Temperatur [K]	293
$\theta_{\text{min-max}}$ [=°]	1.9, 26.1
hkl-Bereich	-14:14; -25:25; -25:25
Reflexe gemessen	108700
Reflexe unabhängig	9626
R_{int}	0.036
Reflexe _{obs} ($I > 2\sigma(I)$)	8429
Verfeinerte Parameter	584
R	0.0354
$wR2$	0.1021
GOF	1.05
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min/max) [e·Å ⁻³]	-0.35, 0.21

Publikationen die auf dieser Arbeit beruhen:

Hydrosilylation of Alkenes with Early Main-Group Metal Catalysts; Frank Buch, Julie Brettar and Sjoerd Harder *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2807.

The Azametallacyclopropane $\text{Ca}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{CNPh})(\text{hmpa})_3$: A Calcium Alternative to a Versatile Ytterbium(II) Catalyst; Frank Buch and Sjoerd Harder *Organometallics* **2007**, *26*, 5132.

A Study on Chiral Organocalcium Complexes: Attempts in Enantioselective Catalytic Hydrosilylation and Intramolecular Hydroamination of Alkenes; Frank Buch and Sjoerd Harder *Z. Naturforsch.* **2008**, *63b*, 169.

Early Main Group Metal Catalysts for the Hydrogenation of Alkenes with H_2 ; Jan Spielmann, Frank Buch and Sjoerd Harder *Angew. Chem.* **2008**, *120* (eingereicht)

The supporting of calcium benzyl and amide derivatives: molecularly-defined surface species as versatile catalysts; Régis M. Gauvin, Frank Buch, Laurent Delevoye and Sjoerd Harder (in Vorbereitung)

The unusual behavior of Calcium Complexes containing Phenol-Bridged Bis(r,r-diarylprolinol) Ligands; Frank Buch and Sjoerd Harder (in Vorbereitung)

Danksagung

Als erstes danke ich Herrn Prof. Dr. Sjoerd Harder für die Betreuung dieser Arbeit und die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe. Die ausgiebigen fachlichen Diskussionen und vielen Ratschläge haben sehr zum Gelingen beigetragen. Außerdem möchte ich mich für die Ermittlung der Röntgenstrukturdaten an dieser Stelle bei ihm bedanken.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Hermann-Josef Frohn für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ein ganz besonderer Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. Roland Boese sowie Herrn Dieter Bläser für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Herrn Werner Karow und Herrn Winfried van Hoof danke ich für die Durchführung der GC/MS-Analysen sowie der Möglichkeit zur Diskussion über dieselbigen.

Ich danke Herrn Heinz Bandmann, Herrn Dr. Torsten Schaller und Herrn Manfred Zähres für die Aufnahme der 500 MHz NMR-Spektren und ihre ständige Diskussionsbereitschaft. Frau Ursula Giebel danke für die Einweisung am 300 MHz-NMR-Spektrometer und ihre fortwährende Hilfsbereitschaft bei technischen Problemen mit dem Spektrometer.

Ebenfalls danke ich Herrn Dieter Jacobi und Herrn Dr. K. Knoll von der BASF AG für die Durchführung der GPC-Analysen.

Frau Kerstin Brauner sowie Frau Veronika Hiltenkamp danke ich für die Messungen der Elementaranalysen.

Frau Dr. Julie Brettar, Herrn Lars Orzechowski, Herrn Dirk Piesik, Herrn Sven Range, Herrn Christian Ruspig und Herrn Jan Spielmann danke ich für die zahlreichen fachlichen Diskussionen, sowie für die permanente Hilfsbereitschaft und alles nicht die Chemie betreffende.

Mein herzlichster Dank gilt meiner Familie für ihre ständige Unterstützung und ihr Vertrauen in mich.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Frank Buch
Carl-Leverkus-Str. 8
51373 Leverkusen

Geb. am 04.03.1979 in Herne
ledig, deutsch

Schulbildung

August 1985 – Juni 1998

Grundschule und Gymnasium in Bochum

Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Wehrersatzdienst

August 1998 – Oktober 2004

Wehrersatzdienst beim Technischen Hilfswerk

Studium

Oktober 1998 – Juli 2004

Studium der Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

November 2004 – 31. 10. 2008

Promotion an der Universität Duisburg-Essen in anorganischer Chemie